



(19) RU (11) (21) 94045269 (13) A1

(51) 6 C 08 L 67/02

Комитет Российской Федерации
по патентам и товарным знакам

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЗАЯВКЕ

1

(21) 94045269/04 (22) 02.08.94
(31) 07/829,478; 07/863,204; 07/903,076;
07/914,388; 07/997,708
(32) 03.02.92; 03.04.92; 22.06.92; 17.07.92;
05.01.93
(33) US; US; US; US; US
(43) 20.08.96 Бюл. № 23
(72) Эдгард Дж.Дэллжевич(US), Рихард
А.Фрейндлих(US), Джон Бонд(US)
(71) Лоусон Мэрдон Термаплейт (US)
(74) Шокина Л.И.
(54) УДАРОПРОЧНЫЙ МОДИФИЦИРОВАННЫЙ ПОЛИЭФИР С НИЗКОЙ ГАЗОПРОНИЦАЕМОСТЬЮ, ИМЕЮЩИЙ СТАБИЛЬНЫЕ РАЗМЕРЫ ПРИ ПОВЫШЕННОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ
(57) Предложен полиэфирный состав с улучшенными противоударными свойствами, повышенной кислородной проницаемостью и повышенной стабильностью размеров в процессе нагревания. Ударопрочные модификаторы растворяют в расплавленном полиэфире для того, чтобы получить эвтектический сплав. При медленном охлаждении эвтекти-

2

ческий сплав, замораживаясь, образует смесь частиц ударопрочного модификатора, введенных в матрицу полиэфира. Контролируя затвердевание этого расплава, можно контролировать размер и распределение осадков из расплава, что позволяет регулировать механические свойства. Осаждение можно также контролировать при гомогенном или гетерогенном зародышеобразовании либо добавкой агента зародышеобразования, либо введением поверхности, подходящей для зародышеобразования. Изобретение обеспечивает также процесс изготовления указанного выше полиэфира, изделия, содержащего этот полиэфир, и процесс производства этого изделия. Кристаллическое полиэфирное изделие полезно в качестве контейнера для пищевых продуктов, пригодных для микроволновых и обычных печей и/или замороженных пищевых продуктов, оно имеет улучшенные свойства газового барьера, ударной прочности и стабильности размеров после прессования в интервале от -60 до 200°C.



RU

94045269

A1

RU

94045269

A1

BEST AVAILABLE COPY

Это изобретение относится к термопластичной кристаллизуемой ударпрочной модифицированной композиции, имеющей улучшенный газовый барьер и обладающей стабильными размерами, методу ее получения и производству изделий из этой композиции.

Ранее полиэфиры широко использовались при производстве пищевых упаковок, включая прозрачные упаковочные пакеты для мяса, контейнеры для замороженных продуктов, тарелки, пригодные для обычных и микроволновых печей и карбонизованные бутылки для напитков. Основные усилия при применении таких упаковок были направлены на снижение газопроницаемости упаковочной тары, так как уменьшение ее газопроницаемости должно привести к более длительному сроку хранения пищевого продукта, будь он в замороженном или в охлажденном состоянии или при температуре окружающей среды. Другим средоточием значительных усилий при производстве пищевых упаковочных материалов является обеспечение стабильности размеров упаковки в течение длительного промежутка времени при температуре окружающей среды или при нагревании содержимого в микроволновых или обычных печах. Особый интерес в этом отношении представляют разрушение уплотняющих материалов и деформирование, обусловленные избыточной усадкой контейнера при перегонке или при любых других процессах термической стерилизации. Еще одним значительным средоточием усилий является ударная прочность упаковки при низких температурах. Повышенная ударная прочность упаковки позволяет ее более длительное использование при низких температурах, что дает большее многообразие тарных материалов.

Ряд предшествующих патентов касаются названных выше моментов, но в большинстве своем по отдельности. В результате, например, полиэфирные композиции, которые особенно пригодны как карбонизованные контейнеры для напитков благодаря своей низкой газопроницаемости, в большинстве случаев непригодны для использования в процессах, которые нуждаются в повышенных температурах, так как эти материалы обычно обладают избыточной усадкой и деформацией при этих высоких температурах. Примеры этой предварительной деятельности включают:

Патент США N 4560741 заявляет полиэфирную резину, являющуюся производным $C_{(2-8)}$ -диола, оксидиуксусной кислоты и нафталиндикарбоновой кислоты и имеющую

повышенное по сравнению с полиэтилентерефталатными гомополимерами сопротивление газопроницаемости.

Патент США N 3960807 заявляет тепловое изделие, содержащее полимерный агент, прекращающий трещинообразование и затравку в качестве изделия, имеющего хорошую стабильность размеров и ударную стойкость.

Патент США N 4463121 заявляет термоформованные изделия из частично кристаллизованного полиэтилентерефталата и полиолефин как изделия с повышенной ударной стойкостью и стабильностью размеров при высокой температуре.

Патент США N 4572852 заявляет кристаллическое полиэтилентерефталат/полиолефиновое изделие как изделие, имеющее высокую стабильность размеров.

Патент США N 4618515 заявляет полиэтилентерефталатную широкогорлую бутылку, в которой область ее горлышка имеет более высокую степень кристалличности, чем остальная часть бутылки, так что горлышко является более стойким к усадке во время заполнения бутылки горячим продуктом.

Патент США N 4535025 заявляет обладающий двухосевой ориентацией тепловой полиэтилентерефталатный материал с плотностью при 25°C выше $1,4050 \text{ г/см}^3$ как имеющий улучшенные свойства газового барьера.

Патент США N 4282277 заявляет обладающий двухосевой ориентацией термополимерный бесшовный трубопровод как имеющий высокий предел прочности на разрыв при низкой температуре.

Патент США N 4764403 заявляет обладающее двухосевой ориентацией многослойное изделие с внутренним слоем из полиэтилентерефталата как имеющее улучшенные свойства газового барьера и термическую стабильность.

Патент США N 4874647 заявляет состав из полиэтилентерефталата и поликарбоната бис-фенола А для использования в полиэфирном пластике. Композиция заявляется как обеспечивающая большую механическую прочность.

Патент США N 4061706 заявляет непрерывный процесс плавления для термоформования термопластичных полимеров, преимущественно полиамидов.

Патент США N 4261473 заявляет контейнер, сделанный из термопластичной резины, ориентированной по крайней мере в одном направлении как обладающий ксислородной проницаемостью ниже чем $5 \times 10^{-11} \text{ см}^3/\text{см}^2 \text{ сек см Hg}$.

Патент США N 4469270 заявляет контейнер, сделанный из полиалкилентерефталата со степенью кристалличности, составляющей по меньшей мере 20% от величины, определенной по измерению плотности.

Патент США N 4996269 заявляет термопластичную резину из полиэтиленнафталата и полиэфирного эластомера и имеющую степень кристалличности 10 - 40% от измеренной по плотности величины как обладающую высокой стабильностью размеров.

Патент США N 4022748 заявляет полиэфир ударопрочный, модифицированный каучуковым эластичным привитым сополимером и экструдированный расплавленным при 230 - 280°C как имеющий улучшенные противоударные свойства.

Патент США N 4244859 заявляет ударопрочный полиэфир, модифицированный акриловым каучуком и перемешанный расплавленным как имеющий улучшенные противоударные свойства.

Патент США N 4525529 заявляет полиэфир, модифицированный этиленовым сополимером и акриловым каучуком и пластифицируемый расплавленным при 250°C, имеющий улучшенные противоударные свойства.

Патент США N 4564658 заявляет полиэфир, модифицированный линейным полиэтиленом низкой плотности и экструдированный расплавленным в интервале 230 - 300°C, имеющий улучшенные противоударные свойства.

Патент США N 4948842 заявляет полиэфир, модифицированный сополимером этилена, пропилена и диенового каучука и экструдированный расплавленным при 230°C, имеющий улучшенные противоударные свойства.

Патент США N 4977217 заявляет полиэфир, модифицированный сополимером этилена, пропилена и полиеном, привитым эпоксидным эфиром, и экструдированный расплавленным в интервале 180 - 260°C как имеющий улучшенные противоударные свойства.

Патент США N 5086118 заявляет полиэфир, модифицированный сополимером этилена и экструдированный расплавленным как имеющий улучшенные противоударные свойства.

Общепринятый процесс производства полиэфирных контейнеров, который именуется здесь как процесс "стекло-матрица", имеет по крайней мере две стадии нагрева, первую - во время производства исходного полиэфирного материала (например, поставщиком) и

вторую - во время формования полиэфира в форму контейнера (например, производителем). На первой стадии общепринятого процесса исходный полиэфирный материал охлаждается при формовании в таблетки, рулоны, листы или в другие формы, пригодные для погрузки, хранения и последующей переработки в изделия производственного назначения. Во многих процессах, таких как этот процесс производства аморфного полиэтилентерефталата (А-ПЭТ), охлаждение материала из расплавленного состояния происходит с достаточно большой скоростью для того, чтобы термически погасить динамическую кристаллизацию полимера в значительной степени и таким образом произвести неполностью кристаллизованный материал. Кроме того, при нагревании или охлаждении в полиэфире могут возникать температурные градиенты. Напряжения в материале, возникающие за счет этих температурных градиентов затем "замораживаются" в материале комнатной температуры. Поэтому в дальнейшем мы будем называть такие напряжения, вызванные температурными градиентами, термически индуцированными напряжениями.

На второй стадии общепринятого производства изделия из полиэфира (таблетки, листы и т.д.) снова нагреваются до точки рекристаллизации материала. При этой температуре начинается рекристаллизация материала. Увеличение степени кристалличности желательно для продукта, т.к. при этом увеличивается температура плавления полиэфира настолько, что его можно использовать в обычных печах для изменения строения.

Рекристаллизация при повторном нагреве полиэфира, способного кристаллизоваться, может иметь место за счет дальнейшего роста существующих кристаллов материала или за счет образования новых кристаллов, или за счет обоих этих процессов. Точка рекристаллизации полиэфира может быть легко определена при нагревании с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии, т.к. это та температура, при которой начинается экзотермическая реакция рекристаллизации. Точка рекристаллизации полиэфирного материала, определенная таким способом, находится в интервале между температурой стеклования и температурой плавления материала и зависит от длины полимерной цепи и состава полимера, а также скорости его нагрева.

В общепринятых процессах термоформования после нагревания полиэфир поддерживают при температуре рекристаллизации или

близкой к ней температуре, пока не будет достигнута требуемая степень кристалличности, после этого материал расплавляют и быстро охлаждают. В процессе термоформования "стекло-матрица" во время этой стадии охлаждения нежелательные термические напряжения могут быть внесены в полиэфирное изделие.

В результате производственного процесса "стекло-матрица" при повторном нагреве условного полиэфирного изделия до температуры рекристаллизации материала материал, неполностью кристаллизованный, вновь начинает рекристаллизацию. Эта ситуация дает существенные пороки изделиям, выполненным общепринятыми методами, в особенности тем, которые используются в качестве контейнеров для хранения пищевых наполнителей и продуктов, которые должны оставаться в стерильном состоянии или должны быть снова нагреты до рекристаллизационной температуры или более высокой температуры. Из-за рекристаллизации контейнера при его последующем повторном нагреве дополнительная усадка может привести не только к деформированию изделия, но и к нарушению герметизации или к полной непригодности изделия в качестве контейнера или барьера. Таким образом, необходимо отказаться от значительного числа предметов, подвергаемых предварительной стерилизации в полиэфирных контейнерах, которые выполнены согласно общепринятым методам, т.к. это приводит к значительному количеству отходов.

Известно также, что полимерные цепи, имеющие аморфную фазу, могут приобрести одно- или двухосевую ориентацию приложением силы в одном или в двух направлениях соответственно к полимерному материалу, если он находится в полужидком состоянии, обычно при температуре выше температуры стеклования полимера (T_d). Для достижения такой ориентации полимерной цепи во время охлаждения полимерного материала ниже его температуры стеклования (T_d) к нему постоянно прилагают механическое усилие. Известно, что такая ориентация полимеров уменьшает газопроницаемость материала по сравнению с неориентированным полиэфиром. Для полиэтилентерефталата такая ориентация уменьшает кислородную проницаемость от величины $\approx 10 \text{ см}^3 - 0,025 \text{ мм/645 см}^2 \text{ сутки атм}$ до $5 \text{ см}^3 - 0,025 \text{ мм/645 см}^2 \text{ сутки атм}$ при 0% влажности. Однако в случае ориентации цепи таким методом возникают механические напряжения, которые "замораживаются" при комнат-

ной температуры материала. Нагревание ориентированного материала до температуры, близкой или большей T_d , приводит к высвобождению физически индуцированных напряжений материала, и в результате материал претерпевает значительные искажения размеров. Такие искажения могут также иметь место в течение длительного времени при комнатной температуре. Таким образом, хотя качества газонепроницаемого барьера ориентированных материалов делают их весьма пригодными в качестве карбонизованных контейнеров для напитков, эти же самые материалы абсолютно непригодны для использования в тех случаях, когда достигаются температуры, близкие к T_d материала или выше ее. Такие ориентированные материалы совершенно непригодны для использования при перегонке, при заполнении горячим продуктом или при высокотемпературных процессах стерилизации.

Напряжения полиэфира, индуцируемые термически и физически, приводят к отпечатку температурной предыстории материала на молекулярном уровне, который обычно называют "памятью" материала. Эта память может быть полностью уничтожена только повторным нагреванием полиэфира до температуры выше его температуры плавления в течение длительного времени для того, чтобы перевести материал в полностью аморфное, расплавленное состояние. Однако в процессах термоформования "стекло-матрица" такие высокие температуры не используются. В результате изделия, изготовленные по этому способу, сохраняют многие напряжения, внесенные в них самим процессом производства.

Таким образом, другим недостатком изделий, изготовленных согласно процессу "стекло-матрица" является то, что при повторном нагреве выявляются некоторые термически и механически индуцированные напряжения, которые обычно "заморожены" в полиэфире, а это может привести к резким изменениям размеров расплавленного материала.

Чем в большей степени в изделии отпечатываются термически и механически индуцированные напряжения, тем больше возможность деформации изделий при их повторном нагреве. Также как изменения размеров связаны с рекристаллизацией, искажения, вызванные высвобождением напряжений, могут вызвать нарушение герметичности контейнера и повреждения шва, результатом чего является потеря стерильности находящихся в контейнерах пищевых продуктов. Такие напряжения могут допол-

нительно вызвать нежелательную деформацию при перегонке, заполнении горячим продуктом и при высокотемпературных процессах стерилизации. Суммарное изменение размеров при нагревании полиэфира за счет рекристаллизации и высвобождения напряжений называют термической стабильностью размеров полиэфира. Эта характеристика термической стабильности размеров полиэфира удобно выражается в качестве процентного изменения его линейных, плоских или объемных размеров, для полиэфирного изделия эти изменения происходят при повышении температуры изделия от температуры, близкой к -60°C до температуры ниже чем начальная точка плавления изделия. Например, для полиэтилентерефталата этот температурный интервал составляет от -50°C до температуры $\approx 200^{\circ}\text{C}$.

Еще одним недостатком изделий, изготовленных методом "стекло-матрица", является то, что т.к. эти полиэфиры сохраняют память и могут быть неполностью кристаллизованы, то использование отходов производства этих изделий не очень желательно в процессах утилизации, применяющих нагревание, потому что память напряжений и субоптимальная степень кристалличности непременно будут присущи перерабатываемому материалу, наделяя таким образом перерабатываемые изделия нежелательной термической нестабильностью.

Следующим нежелательным следствием изготовления полиэфирных изделий методом "стекло-матрица" является та дополнительная энергия, которую надо расходовать на повторный нагрев перед процессом формовки. Такое дополнительное нагревание и требует времени, и энергетически неэффективно.

Известно, что полиэфиры могут быть модифицированы добавкой каучуковых сополимеров, имеющих низкую температуру стеклования (как это указано в патенте США N 4022748). Большинство противоударных модификаторов добавляют к полиэфире и диспергируют для придания требуемых противоударных свойств. Факторы, влияющие на ударную прочность полиэфира, включают: размеры частиц и распределение противоударного модификатора, степень перемешивания и степень плавления противоударного модификатора. Растворимость противоударного модификатора в полиэфире влияет на размер и распределение преципитатов противоударного модификатора из расплава. Традиционно частично расплавленный модификатор смешивают с полиэфиром; в большинстве случаев рассматриваются

дисперсность частиц и распределение их и предварительное перемешивание противоударного модификатора резин, а контроль осаждения из расплава для того, чтобы регулировать размеры частиц, и распределению преципитатов противоударных модификаторов уделяется в работах незначительное внимание или совсем никакого внимания. Из-за обычно быстрого охлаждения ударопрочных модифицированных полимеров в общепринятых способах регулирования осаждения растворенных противоударных модификаторов из расплава можно осуществлять лишь в незначительной степени. В результате в прошлом изобретатели были не в состоянии разработать противоударное модифицирование, которое стоило бы столько же, сколько усовершенствования, представленные настоящим изобретением.

В свете приведенных выше соображений несомненно существует необходимость в ударопрочном модифицированном полиэфире, размеры которого стабильны как при низкой, так и при высокой температуре, и который в то же время обеспечивал улучшение газонепроницаемого барьера и гарантировал большую противоударную прочность при низких температурах. Желательно, чтобы это изделие было пригодно к стерилизации с помощью температуры, давления, химическим и/или радиационным методами. Еще более желательно, чтобы свойства такого полиэфира были совместимы с его использованием в качестве тары для пищевых продуктов, напитков и т.п. и были бы пригодны для обработки как в обычных, так и в микроволновых печах. Было бы также полезно, чтобы это изделие можно было бы переработать с тем, чтобы и уменьшить стоимость производства, и чтобы произведенное изделие не загрязняло бы окружающую среду.

Одной целью изобретения является создание термопластичного полиэфира, преимущественно полиэтилентерефталата, имеющего высокую ударную прочность. Другой целью изобретения является создание термопластичного полиэфира, имеющего высокие противоударные свойства наряду с улучшением свойств газонепроницаемого барьера и/или более высокую стабильность размеров в широком температурном диапазоне. Еще одной целью изобретения является создание полиэфирного изделия, имеющего указанные выше характеристики и пригодные также для стерилизации с помощью тепла, химическим и/или радиационным способом, являющиеся безопасными для

упаковки и хранения пищевых продуктов и напитков.

Настоящее изобретение обеспечивает полиэфиры с улучшенными противоударными свойствами, низкой кислородной проницаемостью и незначительной усадкой при нагревании. Противоударные модификаторы растворяют в расплавленном полимере для получения эвтектического сплава. Эвтектический сплав этого состава замерзает при медленном охлаждении, образуя смесь частиц противоударного модификатора, внедренных в матрицу из полиэфира. Таким образом, это образование представляет собой настоящий композит. Контролируя затвердевание сплава, можно регулировать размеры и распределение преципитатов противоударного модификатора из сплава, что позволяет регулировать механические свойства состава. Однако если жидкий состав закаляют термически, то происходит незначительное осаждение, или его не происходит совсем, что лишает материал, имеющий состав согласно настоящему изобретению, свойств композита. Регулировать осаждение можно также или однородным, или гетерогенным зародышеобразованием, добавляя агент зародышеобразования или внося поверхность, подходящую для образования зародышей.

Формующийся термопластичный ударопрочный модифицированный полимер данного изобретения имеет внутреннюю вязкость от $\approx 0,65$ дл/г до $\approx 1,3$ дл/г, что дает газовый барьер, характеризуемый кислородной проницаемостью от $\approx 0,2$ до $\approx 4,9$ см³ - 0,025 мм/645 см² - 24 час - атм при 23°C и при относительной влажности снаружи и внутри, равной 60% и 100% соответственно, энтальпия его рекристаллизации при нагревании от величины ≈ 0 до $\approx -4,0$ кал/г согласно определениям при нагревании, сделанным методом дифференциальной сканирующей калориметрии, а также линейную усадку от $\approx 0\%$ до $\approx 6\%$ при нагревании от $\approx -60^\circ\text{C}$ до $\approx 200^\circ\text{C}$.

Изобретение обеспечивает также ударопрочный модифицированный полиалкилентерфталат, такой, например, как полиэтилентерфталат. Этот состав содержит:

А) от ≈ 70 до ≈ 99 весовых % полиалкилентерфталата, который выполняет функцию полимерной основы;

В) от ≈ 1 до ≈ 30 весовых % противоударного модификатора, содержащего C₍₁₋₆₎ алкилен- C₍₁₋₆₎ акрилатный сополимер, такой как этиленметилакрилат, этилбутилакрилат, этиленэтилакрилат, и/или этиленви-

нилацетат, этилен-малеиновая кислота, полипропилен, изопропилен, полибутадиен, и п-метилстирол, который служит для увеличения холодовой ударной прочности полиэтилена; и

С) от ≈ 0 до ≈ 29 весовых % агента, обеспечивающего взаимную смешиваемость, который применяют для улучшения поверхностных свойств полиалкилентерфталата и противоударного модификатора, обеспечивающего получение ударопрочного модифицированного полиэфира, имеющего кислородную проницаемость от $\approx 0,2$ до $\approx 4,9$ см³ - 0,025 мм/645 см² - 24 часа - атм при 23°C и относительную влажность снаружи и внутри 60% и 100% соответственно и не обладающего осевой ориентацией.

Кроме того, изобретение дает промышленное формованное изделие, содержащее вышеупомянутый ударопрочный модифицированный полиэфирный состав.

Кроме того, изобретение обеспечивает процесс производства имеющего стабильные размеры, ударопрочного модифицированного полиэфира и формованного изделия из ударопрочного модифицированного полиэфира с улучшенной противоударной прочностью при низкой температуре и улучшенными свойствами газонепроницаемого барьера, состоящего из следующих стадий:

а) нагревание состава, содержащего способный кристаллизоваться полиэфир и противоударный модификатор, до температуры выше чем точка плавления полиэфира в течение времени, достаточного для того, чтобы довести указанный полиэфир в значительной степени до аморфного расплавленного состояния;

б) поддержание состава, нагретого согласно пункту а) при температуре выше чем указанная точка плавления в течение времени, достаточного для того, чтобы в значительной степени ликвидировать отпечаток предшествующих напряжений на молекулярном уровне и до тех пор, пока указанный противоударный модификатор не растворится в указанном полиэфире;

с) регулирование охлаждением состава согласно пункту б) при скорости от $\approx 1^\circ\text{C}$ до $\approx 89^\circ\text{C}$ в минуту, пока не образуется преципитат противоударного модификатора, размеры частиц которого составляют от $\approx 0,1$ до ≈ 10 микрон в диаметре; и

д) продолжение регулирования охлаждения состава за счет его контакта с поверхностью, которая способна передавать форму, при этом указанная контактная поверхность находится при температуре,

которая по крайней мере является нижней границей температуры кристаллизации. Охлаждение осуществляют из расплава указанного полиэфира в течение времени от ≈ 1 сек до ≈ 5 мин для получения ударопрочного модифицированного полиэфира, при этом указанный ударопрочный модифицированный полиэфир имеет кислородную проницаемость от $\approx 0,2$ до $\approx 4,9 \text{ см}^3 \cdot 0,025 \text{ мм}/645 \text{ см}^2 \cdot 24 \text{ часа} \cdot \text{атм}$ при 23°C и относительную влажность внутри и снаружи 60% и 100% соответственно, и теплота кристаллизации которого, измеренная методом дифференциальной сканирующей калориметрии, при скорости нагрева $\approx 25^\circ\text{C}/\text{мин}$ составляет от ≈ 0 до $\approx -4,0 \text{ кал/г}$.

Фиг. 1 - 11 представляют термограммы, полученные дифференциальной сканирующей калориметрией полиэфирных составов, выполненных современным методом "расплав-матрица" и используемым ранее методом "стекло-матрица" согласно описанию в примерах; фиг. 12 - 15 представляют графические изображение противоударных свойств указанного в изобретении состава при комнатной температуре, а также при -20°C и при -40°C .

Полиэфирами, способными кристаллизоваться, здесь называют такие полиэфирные смеси гомо- гетерополимера, в которых по меньшей мере 10% конечного материала способно существовать при комнатной температуре в кристаллическом состоянии.

Примеры таких способных кристаллизоваться полиэфирных гомополимеров включают алкилентерефталатные и нафталатные гомополимеры, такие как полиэтилентерефталат (ПЭТ), полипропилентерефталат, полибутилентерефталат (ПБТ), полиметилпентентерефталат, полициклогексендиметиленфталат, полиэтиленнафталат (ПЭН), полипропиленнафталат, полибутиленнафталат, а также полициклотерефталевая кислота (ПЦТК), циклогександиметанол (ЦГДМ). Известно, что модифицированные полиэфиры, особенно полиэфиры, модифицированные гликолем (например, ПЭТ, ПБТ, ПЭН и ПЦТК) способны кристаллизоваться. Более того, некоторые сополимеры вышеупомянутых соединений также представляют полиэфиры, способные кристаллизоваться, также как и смеси гомополимеров, смеси сополимеров и смеси гетерополимеров.

Полагают, что продукт данного изобретения получает требуемые противоударные свойства за счет регулирования осаждения противоударного модификатора. Этого можно достигнуть при комбинации нескольких

факторов, включая применение контролируемого охлаждения, агентов зародышеобразования и правильного выбора противоударного модификатора для данного полимера. Кроме того, продукт изобретения характеризуется однородностью резины, низкой газовой проницаемостью, стабильностью размеров и большей степенью контроля за осаждением противоударных модификаторов при повышенных температурах благодаря использованию нового способа изготовления, который здесь называется процессом "расплав-матрица",

Не ограничиваясь теорией, считают, что эти превосходные качества однородности, низкой газовой проницаемости и стабильности размеров связаны с тем, что исходный полимерный материал находится в полностью или в значительной степени аморфном расплавленном состоянии, и поэтому если и обладает, то лишь незначительной "памятью". "Значительная степень аморфности" означает, что количество полиэфира, не расплавленного до полностью аморфного состояния, не столь велико, чтобы получить материал, газовая проницаемость, стабильность размеров и энтальпия рекристаллизации которого (согласно определениям дифференциальной сканирующей калориметрии) выше, чем у предмета изобретения. Таким образом, представляется, что малые количества (например, менее 1 весового %) нерасплавленного материала не будут оказывать существенного влияния на проницаемость и характеристики рекристаллизации ударопрочного модифицированного полиэфира или продукта, произведенного согласно данному изобретению.

В дополнении к использованию полиэфирной основы в аморфном расплавленном состоянии в заявляемом процессе используют контролируемую стадию охлаждения. Контролируемое охлаждение расплавленного материала при изготовлении продукта изобретения дает по меньшей мере 3 преимущества. Во-первых, продукт изобретения содержит высокосовершенные кристаллы, имеющие степень кристалличности такую же или близкую к той, которую материал пытается достичь в условиях, наиболее благоприятных для образования кристаллов. В случае высокосовершенных кристаллов это означает, что кристаллы материала имеют большие размеры, их форма в большей степени близка к сферической и что они в большей степени случайно распределены в материале, чем это можно было прежде достичь при общепринятых процессах производства. Полагают, что эти высокосовершен-

ные кристаллы служат для задержки газового потока сквозь материал. Столь высокая степень роста кристаллов исключает также необходимость в осевой ориентации полимера, используемого в качестве газового барьера. В результате продукт изобретения не имеет тех механических напряжений, которые традиционно связаны с полиэфиром, имеющим низкую газовую проницаемость.

Вторым преимуществом изобретения является то, что контролируемое охлаждение в процессе "расплав-матрица", описанном здесь, способствует производству ударопрочного модифицированного полиэфира или изделия из него, в которых температурные градиенты сведены к минимуму. В результате продукт изобретения имеет также в меньшей степени "память о термических напряжениях", чем многие из доступных прежде продуктов. Низкая степень напряжений и высокосоввершенные кристаллы дают в результате продукт с улучшенной стабильностью размеров при повышенных температурах и продукт, который в то же время обеспечивает эффективный газовый барьер.

Третьим преимуществом изобретения является то, что контролируемое охлаждение в описанном здесь процессе "расплав-матрица" способствует производству ударопрочного модифицированного полиэфира, в котором осаждение ударопрочного модификатора регулируется. В результате этого продукт изобретения имеет, кроме того, улучшенную ударную прочность при пониженных температурах, при которых полиэфиры имеют тенденцию выполнять механические функции в хрупком режиме; продукт при этом сохраняет свою высокую газовую проницаемость и свойство стабильности размеров.

Для завершения более полного понимания изобретения служит краткое обсуждение теоретических аспектов контролируемого осаждения ударопрочных модификаторов и образования полиэфирных кристаллов, которые, как полагают, объясняют уникальность продукта и регулируемые процессы охлаждения согласно изобретению. Не подразумевается тем не менее, что изобретение ограничено этим теоретическим объяснением.

Полагают, что при осаждении ударопрочных модификаторов, которые растворяют в полиэфире, образуется эвтектический сплав. Как это использовано здесь, эвтектический сплав представляет собой жидкость определенного состава, которая при замерзании образует смесь двух разных по своей основе твердых тел или фаз. Однородная жидкость данного состава при медленном охлаждении

замерзает, образуя смесь частиц одного соединения, внедренных в матрицу другого. Следовательно, это является процессом образования настоящего композита. Контролируя затвердевание расплава, можно контролировать размеры и распределение преципитатов ударопрочного модификатора из расплава, что позволяет осуществлять контроль за механическими свойствами. Если же однако жидкая композиция является термически закаленной, то имеет место незначительное осаждение или осаждение отсутствует совсем; это по-видимому, лишает материал композитных воздействий осаждаемого соединения. Осаждение можно также контролировать либо гомогенным или гетерогенным зародышеобразованием при добавлении агента зародышеобразования, либо внесением поверхности, подходящей для зародышеобразования.

Кристаллизующиеся полимеры при комнатной температуре обычно существуют как аморфная, кристаллическая и пограничная фазы. Полимерные цепи аморфной фазы обычно не имеют высокой степени упорядоченности относительно друг друга. Полимерные цепи кристаллической фазы характеризуются высокой степенью упорядоченности, а в фазе, являющейся пограничной между кристаллической и аморфной фазами, полимерные цепи имеют промежуточную степень упорядоченности по сравнению с двумя этими фазами. Процентное содержание кристаллизующего полимерного материала, присутствующего в каждой из указанных выше трех фаз, зависит от термической предыстории материала.

При достаточно высокой температуре (называемой в дальнейшем "температурой плавления") или выше нее и после длительного времени полиэфир, имевший термическую предысторию, может достичь полностью аморфного или в значительной степени аморфного, расплавленного состояния. Температура плавления полиэфира, наиболее точно определяемая методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) - эта температура, при которой достигается эндотермическое плавление полиэфира. Например, для полиэтилентерефталата, эта температура $\approx 250^{\circ}\text{C}$. Полиэфиры, которые не были предварительно охлаждены ниже температуры плавления и не имеющие таким образом запечатленной в них термической или механической истории, тоже находятся в аморфном состоянии.

Обычно, так как температура аморфных кристаллизующихся полиэфиров понижается,

верхняя температурная граница начала кристаллизации из расплава достигается тогда, когда полимерные цепи начинают упорядочение и начинается кристаллизация материала. Термин "верхняя температурная граница начала кристаллизации из расплава" здесь используется как та температура, при которой в охлаждаемом кристаллизующем полимерном расплаве начинается реакция экзотермической динамической кристаллизации при атмосферном давлении, определяемая по началу реакции экзотермической динамической кристаллизации и измеряемая при охлаждении ДСК. Для расплавленного ПЭТ верхняя граница начала кристаллизации находится в интервале от $\approx 170^{\circ}\text{C}$ до $\approx 210^{\circ}\text{C}$ при скорости охлаждения $20^{\circ}\text{C}/\text{мин}$. Используемые здесь термины "реакция динамической кристаллизации" и "динамическая кристаллизация" используются для обозначения вышеупомянутой кристаллизации полиэфира при его охлаждении от температуры плавления или температуры выше ее до комнатной температуры.

По мере того, как способный кристаллизоваться полимер продолжает охлаждаться, достигается нижняя граница температуры кристаллизации из расплава, при которой прекращается динамическая кристаллизация из расплава. Термином "нижняя граница температуры кристаллизации из расплава" называют температуру, при которой прекращается экзотермическая реакция динамической кристаллизации согласно определениям при охлаждении с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии. Для ПЭТ эта нижняя граница температуры кристаллизации составляет от 180°C до 150°C при скорости охлаждения $\approx 20^{\circ}\text{C}/\text{мин}$. Таким образом, температурное "окно", в котором полимер, охлажденный от температуры плавления, способен кристаллизоваться, находится в температурном диапазоне от верхней точки начала кристаллизации из расплава (верхняя температурная граница) до нижней границы температуры кристаллизации (нижняя температурная граница).

В температурном диапазоне между верхней точкой начала кристаллизации из расплава и нижней границей температуры кристаллизации из расплава существует такая температура, при которой скорость кристаллизации полимера максимальна. Здесь эта температура называется "температурой пиковой скорости кристаллизации из расплава", иногда эту температуру называют максимальной скоростью кристаллизации. Температура пиковой скорости кристаллиза-

ции из расплава - это такая температура, при которой тепловой поток реакции динамической кристаллизации, определенный методом дифференциальной сканирующей калориметрии, минимален. Для ПЭТ температура пиковой скорости кристаллизации из расплава обычно составляет от $\approx 160^{\circ}\text{C}$ до $\approx 200^{\circ}\text{C}$ при скорости охлаждения $\approx 20^{\circ}\text{C}/\text{мин}$. Так же, как и в случае верхней и нижней температурных границ, при которых осуществляется кристаллизация из расплава, температура пиковой скорости кристаллизации из расплава зависит от конкретного полимера, в особенности от длины цепи полимера и заместителей в этой цепи. Кроме того, каждая из этих температур зависит от скорости охлаждения полиэфира, при увеличении скорости охлаждения каждая из этих температурных характеристик динамической кристаллизации имеет тенденцию к уменьшению. Например, при скорости охлаждения выше чем $\approx 90^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ подавляется пиковая скорость кристаллизации из расплава, и таким образом количество материала, кристаллизующегося при полученной в результате комнатной температуре, ниже чем то количество, которое достижимо при более низкой скорости охлаждения. Подавление кристаллизации такого рода здесь называют "термическим гашением кристаллизации".

Хотя каждая из характерных температур, связанных с динамической кристаллизацией, способна изменяться, каждую из этих температур для данного полимера или сополимера можно легко установить при наличии квалификации, используя метод ДСК.

В то время как полимер поддерживают в пределах температурного "окна", определяемого верхней температурной границей начала кристаллизации из расплава и нижней температурной границей кристаллизации из расплава, его кристаллизация продолжается до тех пор, пока весь материал, который претерпевает естественную кристаллизацию, не будет находиться в кристаллическом состоянии. Напротив, если полимерный материал непрерывно охлаждают в то время как полимер находится в указанном выше температурном "окне", то он кристаллизуется до степени, максимально возможной для данной скорости охлаждения и для данного полимера.

Таким образом, в противоположность общепринятому процессу "стекло-матрица", в котором степень кристалличности контролируется в течение реакций рекристаллизации,

в настоящем изобретении контроль степени кристалличности проекта и контроль процесса осуществляют, контролируя время пребывания полимера в пределах указанного выше температурного "окна", в которых имеет место динамическая кристаллизация, и ту температуру, при которой происходит реакция кристаллизации. Например, если используется температура пиковой скорости кристаллизации, то для завершения реакции кристаллизации требуется минимальное количество времени.

При практическом использовании настоящего изобретения считается существенным, что время нахождения при температуре в пределах вышеуказанного "окна" динамической кристаллизации настолько велико, чтобы материал обладал контролируемым осаждением ударопрочного модификатора с целью увеличения до предела противоударных свойств при достижении им состояния кристаллизации, к которому, естественно, стремится материал; при этом если имеет место, то лишь незначительная рекристаллизация, определяемая при нагревании методом ДСК и выражаемая как энтальпия рекристаллизации, ΔH_p .

Степень кристалличности, которая определена здесь, измеряется методом дифференциальной сканирующей калориметрии с использованием, например, системы теплового анализа Perkin Elmer-brand "7 Series" противоположно методу измерения вязкости, который обычно использовался ранее. Подчеркивается, что между двумя методиками определения степени кристалличности полиэфир не существует непосредственной связи, так что величины, вычисленные с помощью одной методики, можно перевести в величину, соответствующую той, которая выведена из другой методики. Это происходит потому, что измерения плотности кристалличности зависят от присадок полимерной композиции. Измерения, основанные на такого рода измерении плотности, не всегда будут давать адекватное представление о реальной степени кристалличности материала.

Напротив, при использовании дифференциальной сканирующей калориметрии, поведение полиэфир можно отделить от поведения любой из его присадок, и тогда степень кристалличности подсчитывается непосредственно по термограммам ДСК.

Один аспект изобретения дает способный кристаллизоваться ударопрочный модифицированный полиэфир, обеспечивающий улучшенный газовый барьер, который не имеет тенденции или имеет незначительную тенденцию к рекристаллизации при нагревании

и который имеет улучшенную стабильность размеров при нагревании до температур выше чем $\approx 200^\circ\text{C}$.

Полиэфиры, пригодные в качестве исходного материала для изготовления ударопрочного модифицированного полиэфир, имеющего улучшенные газовую проницаемость, степень кристаллизации и стабильность размеров и являющегося продуктом данного изобретения, являются доступными в коммерческом отношении. Например, доступен полиэтилентерефталат из перечня Eastman Kodak Chemicals (продуктовый номер 9902) и из перечня Goodyear Tire and Rubber Co. (продуктовый номер 9506). Однако, и это обсуждается ниже, эти материалы необходимо нагревать в течение значительного времени до температуры выше их температуры плавления для того, чтобы привести их в полностью или в достаточно полной степени аморфное, расплавленное состояние.

В связи с тем, что желательно отсутствие производственной стадии, предусматривающей повторное нагревание до расплавленного состояния продукта, доступного в коммерческом отношении, предпочтительно, чтобы ударопрочный модифицированный полиэфир согласно данному изобретению был изготовлен из расплавленного продукта реакции образования полиэфир. Таким образом, полиэфирный продукт данного изобретения может быть изготовлен из известных полупродуктов. Такими полупродуктами обычно являются насыщенные диолы (или другие полиолы) и ненасыщенные двухосновные кислоты или их ангидриды.

Подходящие диолы включают, например, этиленгликоль, пропиленгликоль, диэтиленгликоль и 2,2-диметил-1,3-пропандиол, 1,4-бутандиол, 1,4-циклогександиметанол, 2,2,4-триметил-1,3-пентандиол, 2-метил-2-пропил-1,3-пропандиол, 1,3-бутандиол, 1,8-октандиол, 1,9-нонандиол, 1,10-декандиол, 1,12-додекандиол, 1,2-циклогександиметанол, 1,3-циклогександиметанол, 2,2,4,4-тетраметил-1,3-циклобутандиол, 1,2-ксилолдиол, 1,3-ксилолдиол, и 1,4-ксилолдиол. Диолы для получения продукта изобретения могут содержать от ≈ 5 до ≈ 95 частей конечного полиэфир. Предпочтительны диолы - этиленгликоль, пропиленгликоль и 1,4-бутандиол, причем этиленгликоль является наиболее предпочтительным.

Подходящие двухосновные кислоты или ангидриды кислот включают малеиновую кислоту, фумаровую кислоту, терефталевую кислоту (1,4-бензолдикарбоновая кислота),

является содержание от $\approx 85\%$ до $\approx 98\%$ по весу от общего состава.

Настоящее изобретение доверяет контролю осаждения ударопрочного модификаторов из основного полимера. Это рискованно, так как размер и распределение осажденного ударопрочного модификатора оказывают существенное влияние на механические свойства ударопрочного модифицированного полимерного состава и ударные свойства в особенности. Эти материалы полезны для уменьшения тенденции к раздроблению кристаллических полиэфиров, особенно при температурах ниже комнатной (например, до температуры -60°C). Материалы эти также полезны для уменьшения отклонений в ударной прочности полиэфиров при повышенных температурах. Ударопрочные модификаторы, таким образом, наиболее полезны при изготовлении контейнеров для содержимого, которое должно быть охлаждено или заморожено, но они подходят также для применения при более высоких температурах.

В настоящем изобретении наблюдаются по крайней мере два преимущества над обычными ударопрочными полиэфирами. Во-первых, из-за быстрой скорости осаждения, используемой при получении обычных ударопрочных модифицированных полиэфиров, большое количество ударопрочного модификатора, растворенного в полиэфире, при охлаждении никогда не выпадет в осадок. Это создает необходимость использования сравнительно больших количеств ударопрочного модификатора для того, чтобы достичь приемлемых результатов даже при заданной степени дисперсности частиц ударопрочного модификатора в полиэфире, который присутствует первоначально в составе согласно данному изобретению. Так как ударопрочные модификаторы, доступные в коммерческом отношении, составляют значительный расход при производстве продукта, то эффективность использования ударопрочного модификатора представляет значительную экономию продукции.

Во-вторых, настоящее изобретение обеспечивает улучшение противоударных свойств по сравнению с обычными дисперсионными методами за счет контролируемого осаждения ударопрочных модификаторов из расплава, что обеспечивает большую однородность осадка ударопрочного модификатора, которая приводит затем к повышенной ударной прочности. Из множества факторов, которые можно использовать для контроля размера и распределения осадков расплава, скорость

охлаждения состава, как полагают, является наиболее важной, так как она позволяет наиболее эффективное использование ударопрочного модификатора, а однородность размера частиц и распределение лучше контролируется.

Большинство известных ударопрочных модификаторов пригодны для практического использования данного изобретения. Примеры этих ударопрочных модификаторов включают поликарбонаты, модифицированный гликолем ПЭТ, полиарилаты, полибутен, полибутилен, метилбутилстирол, полибутен-полиэтиленовый сополимер, полисульфоны, полиметилметакрилат, полиизобутилен, полиизобутилен-полиэтиленовый сополимер, матрично-каркасный полиметилметакрилат-поликарбонатный модификатор, полиэтилен-метилакрилатный сополимер, полиэтилен-бутилакрилатный сополимер, полиэтилен-этилакрилатный сополимер, полиэтиленвинилацетатный сополимер, сополимер полиэтилена и малеиновой кислоты, полипропилен, изопропилен, полибутадиен или комбинации этих полимеров в сополимере или в смешанной форме или аналогичной ей, как это известно на практике. Сополимеры $\text{C}_{(1-6)}$ алкилен- $\text{C}_{(1-6)}$ алкилакрилата с содержанием акрилатного сомономера от $\approx 5\%$ до $\approx 60\%$ по весу предпочтительны в качестве ударопрочных модификаторов. При практическом использовании данного изобретения особенно предпочтительными являются этилен-метилакрилатные и этилен-бутилакрилатные сополимеры.

Термином "размер частиц и распределение", употребляемым здесь, обозначают средний диаметр частиц осадка ударопрочного модификатора и стандартное отклонение всех частиц от этого среднего диаметра. Полезный размер частиц и распределение осадка ударопрочного модификатора после цикла охлаждения согласно данному изобретению составляет от ≈ 1 до ≈ 10 микрон при стандартном отклонении от ≈ 1 до ≈ 4 микрон, предпочтителен размер частиц от $\approx 0,1$ до ≈ 5 микрон при стандартном отклонении от $\approx 0,1$ до ≈ 2 микрон, наиболее предпочтительным является размер от $\approx 0,1$ до $\approx 0,2$ микрон при стандартном отклонении от $\approx 0,1$ до ≈ 1 микрона.

Ударопрочный модификатор может образовывать пересыщенный полиэфирный раствор. Количество ударопрочного модификатора, которое требуется растворить в полиэфире, зависит от того, какой размер частиц и их распределение в обязательном

порядке улучшали бы противоударные свойства.

Следует помнить, что согласно настоящему изобретению для получения оптимальных противоударных свойств требуется не только, чтобы ударопрочный модификатор был растворен в полиэфире, важнее количество модификатора, размер частиц и распределение осажденного ударопрочного модификатора. Обычно количество растворенного ударопрочного модификатора составляет от $\approx 0,1$ до $\approx 30\%$ от веса всего состава, предпочтительно от $\approx 1\%$ до $\approx 25\%$ от веса всего состава, наиболее предпочтительно от $\approx 2\%$ до $\approx 15\%$ от веса всего состава.

Заявляемый состав может также содержать агент, обеспечивающий взаимное смешивание для увеличения поверхностного притяжения и связи между полиэфиром и ударопрочным модификатором. Количество этого агента составляет обычно от $\approx 0\%$ до $\approx 29\%$ от общего веса состава, предпочтительно от $\approx 0\%$ до $\approx 25\%$, наиболее предпочтительно от $\approx 0\%$ до $\approx 13\%$ от общего веса состава. В качестве агентов, обеспечивающих взаимное смешивание, можно использовать поликарбонат, ацеталь, ароматический поликетон, акрилонитрил, полиамид-имид, полиарилат, полиэфиримид, полиамид, полифениленоксид, полифениленсульфид, полиимид, полиарилсульфон, полисульфон, полиуретаны, эпоксидные смолы и модифицированные полиэфирные резины.

Ударопрочный модифицированный полиэфир можно также использовать в составе по данному изобретению для улучшения газового барьера и термической стабильности размеров изделий, сделанных из этого состава. Другими ингредиентами в подобном составе являются агенты зародышеобразования, стабилизаторы нагрева, агенты для высвобождения из пресс-формы и агенты финишной обработки. Следует понимать, что эти добавки не являются необходимыми для получения изделия по данному изобретению, имеющего улучшенные газовую проницаемость и термическую стабильность размеров, увеличенную степень кристалличности и повышенные противоударные свойства.

Если требуется, то состав, содержащий ударопрочный модифицированный полиэфир по данному изобретению, может включать также зародышеобразователи. Эти материалы могут способствовать увеличению числа полиэфирных кристаллов и осаждению ударопрочного модификатора, а также увеличению доли кристаллов и образованию осадка в составе согласно данному изобретению.

Примеры подходящих зародышеобразователей включают неорганические гетерогенные зародышеобразователи, такие как кремнезем, тальк, карбонат кальция, гипс, сажа, двуокись титана, слюда, стеклянный порошок; мелкоизмельченные металлы; металлические соли, такие как бензоат натрия; графит, стекловолокно, углеродное волокно, керамическое волокно, металлическое волокно, неорганическое волокно, как и известные другие.

Однородные органические зародышеобразователи также могут включаться в состав согласно данному изобретению. Если например, предпочтительным полиэфиром является полиэтилентерефталат, то в качестве зародышеобразователя могут служить мелкодисперсные частицы низкомолекулярного (то есть имеющего молекулярный вес ниже 6500-8500) ПЭТ. Аналогично, если полибутилентерефталат является базовым полимером, то низкомолекулярный ПБТ может быть использован в качестве зародышеобразователя. Эти имеющие низкий молекулярный вес ПЭТ и ПБТ предпочтительны в качестве однородных органических зародышеобразователей для своих базовых полимеров.

Зародышеобразователи могут быть также гетерогенными органическими. Например, низкомолекулярный полиэтиленнафталат (молекулярный вес меньше 6500-8500) может быть использован как зародышеобразователь для полиэтилентерефталатного базового полимера или полиэтилентерефталат может быть использован в качестве зародышеобразователя для полибутилентерефталатного базового полимера и так далее. Если это требуется при практическом использовании данного изобретения, то для применения в составе с полиэтилентерефталатным гомополимером предпочтительными гетерогенными зародышеобразователями являются метилбутилстирол и $C_{(1-6)}$ полимеры, такие как этилен-пропиленовый сополимер, этилен-бутиленовый сополимер, этилен-пентеновый сополимер полиметилпентен.

Если зародышеобразователи включены в состав согласно данному изобретению, то они могут быть добавлены в количестве от $\approx 0\%$ до $\approx 5\%$ от общего веса состава. Предпочтительно, чтобы зародышеобразователи использовались в количестве от $\approx 0\%$ до $\approx 3\%$, а наиболее предпочтительно от $\approx 0\%$ до $\approx 2,8\%$ от общего веса состава. В большинстве случаев предпочтительно, чтобы средний размер частиц зародышеобразователей был от $\approx 0,05$ до ≈ 10 микрон в диаметре.

Стабилизаторы нагрева могут быть также включены в продукт согласно данному изобретению. Эта добавка полезна для ингибирования окисления базового полимера при повышенных температурах, поэтому ее желательно включать в составы, предназначенные для нагрева, как, например, пищевые подносы для обычных печей. Использование стабилизаторов нагрева описано, например, в патентах США N 3987004, N 3904578, N 3664482. Подходящие стабилизаторы нагрева, пригодные для продукта данного изобретения, включают алкилированные замещенные фенолы, бис-фенолы, замещенные бис-фенолы, тио-бис-фенолы, полифенолы, поли-бис-акрилаты; ароматические амины, органические фосфиты и полифосфиты. Из ароматических аминов особо упомянуты первичные полиамины, диариламины, бис-диариламины, алкилированные диариламины, продукты конденсации кетона с диариламином, продукты конденсации альдегида с диариламином и иминальдегидов. Из полифенолов, пригодных в качестве стабилизаторов нагрева для продукта настоящего изобретения, особо упомянуты тетракис (метилен-3,5-дитретичный бутил-4-гидроксифенилпропионат)метан и 1,3,5-триметил-2,4,6-трис(3,5-дитретичный бутил-4-гидроксифенил)бензол. Доступные в коммерческом отношении стабилизаторы нагрева также могут быть пригодны для использования в продукте данного изобретения.

При добавлении к составу согласно данному изобретению стабилизаторы нагрева применяются от $\approx 0\%$ до $\approx 0,04\%$ от общего веса состава. Желательно, чтобы эти материалы составляли от $\approx 0\%$ до $\approx 0,035\%$ от веса, а наиболее желательно, чтобы они составляли от $\approx 0\%$ до $\approx 0,03\%$ от общего веса состава.

Агенты высвобождения из пресс-формы также могут быть включены в состав согласно данному изобретению. Эти материалы способствуют извлечению изделий, имеющих определенную форму с профилированной поверхностью. Подходящие агенты высвобождения из пресс-формы включают $C_{(1-6)}$ олефины, (сополимеры или гомополимеры), низкомолекулярные полимеры типа полиэтилена и низкомолекулярные воски. Стеарат цинка также известен в качестве агента высвобождения из пресс-формы. Эти агенты высвобождения из пресс-формы также предпочтительны для использования в составе согласно данному изобретению, так как они могут выполнять дополнительно роль

агентов финишной обработки, которые ускоряют обрезку лишнего материала с изделий, имеющих определенную форму.

Агенты высвобождения из пресс-формы, пригодные для использования в составе согласно данному изобретению, обычно на практике в большинстве случаев составляют от 0% до 3% от веса всего состава.

Красители могут быть также включены в состав согласно данному изобретению. В дополнение к потенциальным агентам зародышеобразования саже и двуокиси титана упоминаются такие красители, как голубой фталоцианин, растворимый красный 135 и дисперсный желтый 64, не являющиеся зародышеобразователями. Для определения является ли конкретный краситель еще и агентом зародышеобразования, по термограммам, полученным ДСК, сравнивают начальную температуру кристаллизации из расплава, температуру пиковой скорости кристаллизации из расплава и общую энтальпию кристаллизации полиэфира вместе с красителем и без него. В присутствии красителя, не являющегося одновременно агентом зародышеобразования, эти величины остаются практически неизменными. Количество красителя, требуемое для получения определенной окраски, легко определяется на практике.

Из упомянутого выше очевидно, что в некоторых случаях добавка к составу данного изобретения исполняет более одной роли в конечном продукте. Например, низкомолекулярные олефины могут играть роль ударопоглощающего модификатора, агента высвобождения из пресс-формы, агентов финишной обработки, носителя красителя и тому подобное. Другой пример: сажа может быть как пигментом, так и зародышеобразователем. Противоударные модификаторы также могут выступать в роли зародышеобразователей, агентов высвобождения из пресс-формы и агентов финишной обработки в описываемом процессе. Таким образом, в зависимости от конечного использования состава согласно данному изобретению, различным добавкам будет отдано предпочтение, как это известно на практике.

Полиэфирный продукт данного изобретения характеризуется прежде всего тем, что степень его кристалличности составляет от $\approx 10\%$ до $\approx 50\%$, предпочтительно от $\approx 12\%$ до $\approx 45\%$, наиболее предпочтительно от $\approx 15\%$ до $\approx 40\%$ согласно определениям с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии.

Продукт настоящего изобретения характеризуется также улучшенной стабильностью размеров, которая состоит в том, что при нагревании от $\approx -60^{\circ}\text{C}$ до $\approx 200^{\circ}\text{C}$ усадка линейных размеров составляет менее 6%, более предпочтительна усадка менее 5%, еще более предпочтительна усадка (в порядке возрастания) менее 4%, 3% и 2%. Наиболее предпочтительна усадка, составляющая менее 1% для любого линейного размера.

Далее продукт изобретения создает газовой барьер, который характеризуется кислородной проницаемостью от $\approx 0,2$ до $\approx 4,9 \text{ см}^3 - 0,025 \text{ мм}/645 \text{ см}^2 - 24 \text{ час} - \text{атм}$ при 23°C и относительной влажности, составляющей 60% снаружи и 100% внутри. Предпочтительна кислородная проницаемость от $\approx 0,2$ до $\approx 4 \text{ см}^3 - 0,025 \text{ мм}/645 \text{ см}^2 - 24 \text{ час} - \text{атм}$ при 23°C , более предпочтительна от $\approx 0,2$ до 3. Еще более предпочтительна от $\approx 0,2$ до $\approx 2 \text{ см}^3 - 0,025 \text{ мм}/645 \text{ см}^2 - 24 \text{ час} - \text{атм}$ при 23°C .

Еще более предпочтительна от $\approx 0,2$ до $1,5 \text{ см}^3 - 0,025 \text{ мм}/645 \text{ см}^2 - 24 \text{ час} - \text{атм}$ при 23°C . Наиболее предпочтительной является кислородная проницаемость от $\approx 0,2$ до $\approx 1,0 \text{ см}^3 - 0,025 \text{ мм}/645 \text{ см}^2 - 24 \text{ час} - \text{атм}$ при 23°C . Каждая из указанных выше проницаемостей соответствуют относительной влажности, равной 60% снаружи и 100% изнутри.

Продукт настоящего изобретения характеризуется далее энтальпией рекристаллизации ΔH_r при температуре от $\approx 100^{\circ}\text{C}$ до 170°C , равной от ≈ 0 до $\approx -4,0 \text{ кал/г}$, согласно измерениям при нагревании с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии при скорости нагрева $\approx 20^{\circ}\text{C}/\text{мин}$. Продукт может иметь также энтальпию рекристаллизации от ≈ 0 до $\approx -3 \text{ кал/г}$, предпочтительно от ≈ 0 до $\approx -2,5 \text{ кал/г}$, более предпочтительно от ≈ 0 до $\approx -1,0 \text{ кал/г}$, а наиболее предпочтительно $\approx 0 \text{ кал/г}$ согласно определениям при нагревании в температурном диапазоне от $\approx 100^{\circ}\text{C}$ до $\approx 170^{\circ}\text{C}$ и скорости нагрева $\approx 20^{\circ}\text{C}/\text{мин}$, сделанных с помощью ДСК.

При изготовлении продукта данного изобретения из предварительно синтезированного полиэфира базовый полиэфир сначала нагревают до $\approx 177^{\circ}\text{C}$ в течение более чем 6 часов в сушильной печи для того, чтобы снизить содержание влаги в материале до величины менее 110×10^{-6} , предпочтительно до величины менее 50×10^{-6} . Другие добавки, такие как полиэтиленовый агент для высвобождения из пресс-формы, также

могут нуждаться в нагреве для того, чтобы снизить содержание в них влаги, как это известно из практики.

Далее полиэфирный базовый материал и все необходимые добавки смешиваются вместе, предпочтительно в шнековой мешалке экструдера, и нагреваются до температуры плавления полимера или до более высокой температуры в течение времени, достаточно для получения полностью аморфного или в значительной степени аморфного расплавленного полиэфира. Если предпочтительным является ударопрочный модифицированный полиэтилентерефталат, то предпочтительно довести температуру до величины от $\approx 232^{\circ}\text{C}$ до $\approx 321^{\circ}\text{C}$, более предпочтительно от $\approx 249^{\circ}\text{C}$ до $\approx 304^{\circ}\text{C}$. В особенности, если исходный полиэфирный материал имеет термическую предысторию, важно, чтобы состав находился при этой повышенной температуре в течение времени, достаточно для приобретения требуемого расплавленного состояния. Точное значение этого промежутка времени будет варьироваться в зависимости от конкретного полимера, также как и от количества материала с термической предысторией.

Если кислородная проницаемость не является главным предметом рассмотрения, то ударопрочный модифицированный полиэфир можно перерабатывать с помощью любого процесса, который обеспечивает регулирование осаждения ударопрочных модификаторов согласно размеру и распределению, указанным выше. Если же требуется низкая кислородная проницаемость, то в противоположность к общепринятым процессам получения ударопрочных модифицированных полиэфиров, после формования аморфного или в значительной степени аморфного расплавленного полиэфира соответствующей вязкости, полиэфирный материал контактирует с поверхностью, способной придать форму указанному составу, например, с ламинирующей плитой или с поверхностью гнезда пресс-формы. Ударопрочный модифицированный полиэфирный материал может быть приведен в контакт с другой поверхностью, используемой в известных методиках, таких как профилирование или инжекционное выдувное формование.

В патенте США N 4061706 и приложении N 07/165.130, разрешенных в настоящее время, описана аппаратура, пригодная для придания формы ударопрочному модифицированному полиэфиру, заявленному в данном изобретении, а также для изготовления термоформованного изделия. Однако любой

материал, способный выдержать температуры, используемые в процессе по данному изобретению, без значительных деформаций, может быть применен как поверхность, способная придать форму ударопрочному модифицированному полиэфиру или составу по данному изобретению. Кроме того, материал, из которого сделана эта поверхность, не должен взаимодействовать химически с ударопрочным модифицированным полиэфиром или с другими компонентами состава по данному изобретению. Предпочтительно, чтобы поверхность была сделана из металлов или их сплавов, т.к. эти материалы можно использовать повторно, и они поэтому очень экономичны, относительно инертны в химическом отношении к компонентам заявляемого состава, обеспечивают большие скорости теплопередачи, легко контролируемую температуру и равномерное распределение температур. Алюминий является предпочтительным материалом для поверхностей, придающих форму в процессе по данному изобретению.

Температура этой поверхности в процессе по данному изобретению находится в пределах температурного интервала, в котором при охлаждении ударопрочного модифицированного полиэфира происходит кристаллизация (т.е. от температуры, равной или выше нижней границы начала кристаллизации до высшей границы начала кристаллизации). Предпочтительно, чтобы поверхность, на которую наносится ударопрочный модифицированный полиэфир, находилась при температуре пиковой скорости кристаллизации полиэфирного материала или близкой к ней, а наиболее предпочтительно, чтобы температура поверхности была температурой пиковой скорости кристаллизации. Затем материал оставляют при этой температуре в течение времени, достаточном для придания ему требуемой противоударной прочности, стабильности размеров, газовой проницаемости и низкой энтальпии рекристаллизации.

Особо подчеркивается, что при изготовлении продукта согласно данному изобретению время пребывания при этой температуре определяет также степень кристалличности в конечном полиэфирном продукте. Так, при температурах ниже температуры пиковой скорости кристаллизации в процессе по данному изобретению будет необходимо более длительное время пребывания полимера на упомянутой поверхности, чем то, которое требовалось бы, если бы материал находился при температуре пиковой скорости кристаллизации. Поэтому, если целью при

изготовлении продукта изобретения является скорость производства, то наиболее предпочтительно, чтобы ударопрочный модифицированный полиэфирный материал контактировал с поверхностью при температуре пиковой скорости кристаллизации. Однако, если допустимы более длительные сроки пребывания, практически тот же самый материал можно получить при температурах неоптимальной скорости кристаллизации (то есть при температурах в пределах температурного "окна", при которых может происходить динамическая кристаллизация). Необходимо понимать, что чем большее время ударопрочный модифицированный полиэфир находится в пределах "окна", где может происходить динамическая кристаллизация, тем лучше. Это происходит потому, что длительное время пребывания при требуемой температуре гарантирует, что материал приобретет тот уровень кристалличности, к которому он естественно стремится, и таким образом любая рекристаллизация при нагревании сводится к минимуму. В процессе согласно изобретению с использованием полиэтилентерефталатного гомополимера время контакта между ударопрочным модифицированным полиэфиром или составом может быть от ≈ 1 сек до ≈ 5 мин, от ≈ 2 сек до ≈ 4 мин, от 3 сек до ≈ 3 мин, от ≈ 4 сек до ≈ 2 мин, предпочтительно от ≈ 6 сек до $\approx 1,9$ мин, а наиболее предпочтительно от ≈ 8 сек до ≈ 114 сек.

В процессе согласно данному изобретению ударопрочный модифицированный полиэфирный материал, контактируемый с поверхностью, охлаждают с скоростью от $\approx 1^\circ\text{C}$ до $\approx 89^\circ\text{C}$ в минуту, предпочтительно от $\approx 5^\circ\text{C}$ до $\approx 80^\circ\text{C}$ в минуту, наиболее предпочтительно от $\approx 20^\circ\text{C}$ до $\approx 80^\circ\text{C}$ в минуту. Скорость охлаждения продукта изобретения представляется важным для процесса, которого следует избегать, а именно для термического гашения кристаллизации. Таким образом, процесс данного изобретения "расплав-матрица" является полной противоположностью общепринятых процессов термомоформования "стекло-матрица", т.к. в последних термическое гашение кристаллизации желательно. После значительного охлаждения ударопрочного модифицированного полиэфира, предпочтительно до температуры ниже чем нижняя граница кристаллизации из расплава, наиболее предпочтительно ниже чем T_d ударопрочного модифицированного полиэфира, продукт изобретения может быть избавлен от контакта

Во многих применениях данного изобретения, например двойные пищевые контейнеры для печи, требуется, чтобы охлаждение ударопрочного модифицированного полиэфира или состава согласно данному изобретению происходило при одинаковой скорости и контролировалось, чтобы этот процесс охлаждения был изотермическим или в значительной степени изотермическим в отношении продукта. Охлаждение этим способом минимизирует образование внешних напряжений в полимерной структуре, и минимизирует таким образом напряжения, высвобождаемые при нагревании, также как усадку после формования. Термин "изотермически" здесь означает, что температура ударопрочного модифицированного полиэфира или состава согласно данному изобретению в значительной степени одна и та же по всему объему, так что в материале не образуются температурные градиенты или они сведены к минимуму. Термин "изотермически в значительной степени" означает, что всякое отклонение от изотермического охлаждения минимально, так что требуемая термическая стабильность размеров продукта изобретения, которая происходит в результате деформации продукта при нагревании от $\approx -60^{\circ}\text{C}$ до $\approx 200^{\circ}\text{C}$, не превышает $\approx 6\%$, предпочтительно не превышает $\approx 5\%$, а наиболее предпочтительно менее 3% .

Производство огромного числа изделий возможно и полезно при практическом использовании процесса согласно настоящему изобретению. Обычно любое изделие, которое в настоящее время изготавливается из ударпрочного модифицированного полиэфирного

материала может быть сделано из материала согласно данному изобретению. Предпочтительно использование тех изделий, которые имеют особые преимущества в отношении газовой проницаемости, термической стабильности размеров и улучшенной ударной стойкости ударопрочного модифицированного полиэфира по данному изобретению.

Для примера, а не в порядке ограничения приводится следующий перечень, чтобы указать те изделия, которые могут быть потенциально изготовлены при практическом применении данного изобретения: пищевые контейнеры, пригодные для использования в обычных и микроволновых печах, включая подносы, коробки, мешочки, сумки и т.п.; контейнеры для жидкостей, пригодные для использования в микроволновых и обычных печах, например контейнеры для напитков, таких как соки, молоко, кофе, чай, вода, газированные напитки и т.п.; упаковка для материалов, нуждающихся в стерилизации химическим, радиационным, температурным способом и с использованием давления или другим методом, например пастеризация, автоклавирование, обработка перекисями, обработка оксидами, гамма-облучение и т.п., включая медицинские приспособления, фармацевтические контейнеры, пищевые контейнеры и различные изделия; и медицинские устройства, для которых низкая газовая проницаемость является преимущественной характеристикой. Кроме того, изделия согласно данному изобретению (например, пищевые контейнеры) тоже используются преимущественно при комнатной температуре. Например, пищевые контейнеры согласно данному изобретению полезно использовать для замороженных пищевых продуктов при температурах по крайней мере до $\approx -60^{\circ}\text{C}$; этот факт является результатом улучшенной стабильности размеров продукта изобретения.

Дополнительное преимущество продукта изобретения состоит в том, что он обладает многократно используемой стабильностью размеров, так как выдерживает многократные нагревы, например термическую стерилизацию, за которой следует нагрев в микроволновых или обычных печах. В качестве другого примера продукт изобретения может выдерживать многократные процессы стерилизации, например перегонку, или многократные процессы реконструкции, или комбинацию этих процессов за счет своей превосходной стабильности размеров.

Так как ударопрочные модифицированные полиэферы могут быть расплавлены на множество форм, то детали формы поверх-

ности зависят только от выбранного изделия. Так, например, при изготовлении пищевого контейнера поверхностью согласно данному изобретению является та поверхность, которая придает ударопрочному модифицированному составу форму подноса. Детали изделия также определяются его конечным использованием, например тем, необходима пищевому контейнеру одна или множество поверхностей, способных независимым образом удерживать пищевой продукт. Изделия, такие как пищевые подносы и аналогичные контейнеры, предпочтительно изготавливать экструзией расплава при практическом использовании данного изобретения.

Бутыль является другим изделием согласно данному изобретению, для изготовления которого полезно использовать ударопрочную модифицированную полимерную композицию. В связи с тем, что ударопрочный модифицированный полиэфир обеспечивает превосходный газовый барьер для других применяемых в настоящее время материалов, бутыль, сделанная из ударопрочного модифицированного полиэфира по данному изобретению, особенно полезна для использования с напитками, например с газированными напитками, в которых содержимое находится под давлением. С другой стороны, контейнеры для содержания продуктов под вакуумом также обеспечиваются настоящим изобретением, это осуществляется за счет высокой газовой проницаемости, характерной для ударопрочного модифицированного полиэфирного полимера. Контейнеры этого типа получают преимущественно пневмоформованием при практическом использовании данного изобретения. Продукт настоящего изобретения может иметь одинаковую толщину, если это требуется потребителю, однако это не является обязательным.

Существует множество преимуществ, обеспечиваемых продуктом и процессом согласно данному изобретению над продуктами и процессами, используемыми в настоящее время. Самые основные из них являются производными улучшенной ударной прочности, низкой газовой проницаемости и высокой стабильности размеров материала изобретения. Материал настоящего изобретения годен для использования в микроволновых печах (проницаем для излучения в микроволновом диапазоне, не допускает избыточного перегрева при воздействии мощных уровней этого излучения, которое используется в общепринятых микроволновых печах), и это его свойство используется в контейнерах для пищевых продуктов.

Материал настоящего изобретения пригоден также для использования в обычных печах при температурах выше 215°C, при усадке линейных размеров менее 6%, предпочтительно менее 5%. Контейнеры, изготовленные из материала, согласно данному изобретению, также увеличивают срок хранения продуктов как под давлением, так и под вакуумом, потому что газовая проницаемость настоящего материала ниже, чем проницаемость используемых ранее материалов. Контейнеры, сделанные из материала согласно данному изобретению, обеспечивают также лучший вкус и текстуру пищевых продуктов, находящихся в них, потому что согласно данному изобретению могут выдерживать повышенные температуры без коробления, разрушения уплотнения или иных дефектов продукта, допуская таким образом уменьшение срока пребывания при высокой температуре по сравнению с тем, который требуется при использовании прежних продуктов. Например, продукт настоящего изобретения может выдерживать перегонку при температуре от $\approx 135^\circ\text{C}$ до $\approx 175^\circ\text{C}$, которая выше температуры перегонки, используемой прежде ($\approx 130^\circ\text{C}$). Соответственно продолжительность перегонки при температуре может быть в значительной степени уменьшена, приводя к тому, что время, в течение которого пищевой продукт должен быть под воздействием температуры перегонки, тоже должно уменьшиться.

Следующие примеры приведены ниже, чтобы помочь людям, квалифицированным в этой области, в практическом применении данного изобретения с помощью иллюстраций, эти примеры не следует истолковывать как ограничение. В патентах, на которые здесь ссылаются, можно найти дополнительные данные, которые могут быть полезны некоторым практикам, каждый из этих патентов включен вместе со ссылкой.

Примеры.

Следующие эксперименты по пропуску кислорода были проведены испытательной лабораторией "Oxtran при 23°C и 60 RH/100 RH.

Пример 1.

Получение СПЭТ полиэфира и анализ методом ДСК.

Примерно 454 кг смеси 50/50, содержащей 0,95 полиэтилентерефталатного гомополимера (продукт фирмы Goodyear Tire and Rubber Co, N 9506, продается под фирменным названием CLEARTUF), предварительно высушивали при $\approx 166^\circ\text{C}$ в течение более 6 часов в сушилке до содержания воды менее

чем 50×10^{-6} . Приблизительно 23 кг матрично-каркасного ударопрочного модификатора (продукт Rohm and Haas, N 5375) также предварительно высушивали при $\approx 99^\circ\text{C}$ в течение $\approx 2,5$ часа аналогичным способом. К смеси ударопрочного модифицированного полиэфира было добавлено около 1,1 кг линейного, имеющего низкую плотность полиэтилена в качестве агента высвобождения из пресс-формы (продукт фирмы Goodyear Tire and Rubber Co, N N AI, имеющий индекс текучести 09), эта смесь была добавлена к высушенному полиэфиру в Welex экструдер с использованием обычного полиэфирного шнекового смесителя (Davis Standard Co). При температуре от $\approx 266^\circ\text{C}$ до $\approx 288^\circ\text{C}$ материал подают с помощью насоса для уменьшения перепадов давления на экструзию, осуществляемую в реверсивном профиле при одинаковой температуре плавления. Полученный таким образом полиэфирный лист перемещают в обычный гибкий кожух подвески мундштука при температуре пресс-формы $\approx 185^\circ\text{C}$. Состав оставляют в пресс-форме на ≈ 40 сек, после чего прессованный полиэфирный лист извлекают из пресс-формы и предоставляют ему дальнейшее охлаждение до комнатной температуры. Средняя толщина полиэфирного листа составляла около 0,05 см.

Фиг. 1 представляет данные анализа дифференциальной сканирующей калориметрией 6,200 мг СПЭТ материала, изготовленного, как здесь указано. Анализ проводился на системе термического анализа "Perkin Elmer 7 Series" согласно рекомендациям производителю. Кривая на фиг. 1 представляет анализ ДСК, сделанный при нагревании материала от $\approx 90^\circ\text{C}$ до $\approx 270^\circ\text{C}$ при скорости $25^\circ\text{C}/\text{мин}$. В области от 90°C до точки плавления материала (около 251°C) не наблюдалось никаких необычных реакций рекристаллизации. Степень кристалличности, составляющая около 29%, вычислялась по эндотермической реакции в интервале от 182°C и 265°C с помощью калориметрического анализа, используя уравнение

$$\%C = (\Delta H_r \times 3,434) - 0,2804,$$

где $\Delta H_r = \Delta H_p + \Delta H_m$ в кал/г, и где ΔH_p - энтальпия рекристаллизации (принимаемая за 0 в вычислениях для материала в данном примере), а ΔH_m - энтальпия плавления (35,757 Дж в этом примере), обе определены по ДСК термограмме, а C% - степень кристалличности материала.

Предшествующий анализ показывает, что практически все способные кристаллизовать-

ся материалы, пригодные при охлаждении со скоростью 20°C/мин, закристаллизовались, и что никакой рекристаллизации в этом материале не было отмечено, используя метод ДСК. Таким образом, при нагревании указанного выше материала имеет место незначительная размерная усадка или не происходит никакой размерной усадки полиэфирного продукта за счет его рекристаллизации.

Образцы, изготовленные по упомянутому выше способу, были испытаны на газопроницаемость с использованием анализа скорости пропускания кислорода. Исследования выполнялись в 10-1 ячейковой системе "Oxigan" (Modern Controls) в Alcoa Labs, используя стандартное оборудование для испытания упаковок. Исследование осуществлялось при 23°C и относительной влажности снаружи 60%, относительной влажности изнутри 100%. Исследование переноса проводили спустя 5 дней и 21 день, эти данные экстраполировали к годовым скоростям пропускания. Для вычисления кислородной проницаемости использовали скорости пропускания в 7 испытаниях.

В таблице 1 приведены результаты испытаний по пропусканию в образцах площадью 161 см² и средней толщины 0,05 см.

Проницаемость кислорода для этого материала на основании либо 5-дневных испытаний, либо 21-дневных составила 0,94 см³ - 0,025 мм/645 см² - 24 час - атм.

Пример 2.

Полиэфирный состав был сделан в значительной степени так, как это описано в примере 1, за исключением того, что средняя конечная толщина прессованных листов была \approx 0,04 см. Испытания на газовую проницаемость этого материала были осуществлены так, как это описано в примере 1, их результаты приведены в таблице 2.

Было вычислено, что кислородная проницаемость на основании 5-дневных испытаний составила 0,81 см³ - 0,025 мм/645 см² - 24 час - атм, в то время как 21-дневные испытания обеспечили проницаемость, равную 0,79 см³ - 0,025 мм/645 см² - 24 час - атм. Справочник фирмы Goodyear Tire and Rubber дает кислородную проницаемость для стандартного CLEAR TUF, равную 10 см³ - 0,025 мм/645 см² - день - атм для неориентированного материала при 25°C и относительной влажности 0% и 5 см³ - 0,025 мм/645 см² - день - атм для ориентирован-

ного материала. Эти испытания основаны на испытании ASTM, метод D-1434.

Пример 3.

Процедура, аналогичная указанной в примере 1, была повторена с чистым гомополимерным полиэтилентерефталатом, имеющим собственную вязкость 0,80 (фирма Eastman Kodak, продуктовый номер 9902) вместо смеси 50/50, составляющим 5% по весу от всего состава, каркасно-матричного модификатора 5375, как в примере 1. В эту смесь не был включен агент высвобождения из пресс-формы N N AI. И полиэфир, и ударопрочный модификатор были высушены, нагреты и прессованы, как в примере 1. Средняя толщина конечного листа полиэфира была 0,08 см. Затем 3,3 мг образец полиэфира был исследован методом дифференциальной сканирующей калориметрии.

Фиг. 2 представляет результаты анализа 3,3 мг этого материала методом ДСК. Верхняя кривая не указывает на рекристаллизацию при температурах ниже температуры плавления продукта при нагревании со скоростью 20°C/мин. Эндотерма плавления в интервале между 214°C и 265°C соответствует ΔH_f , равной 42,554 Дж/г, указывая, что продукт имеет степень кристалличности \approx 34,9%, как вычислено в примере 1.

Нижняя кривая охлаждения экзотерм в интервале от 205°C до 119°C указывает, что при скорости охлаждения 20°C/мин максимальная степень кристалличности полиэфирного материала составляет \approx 36% ($H_f = -44,974$ Дж/г). Здесь, и в других термограммах охлаждения ΔH_f - общая энтальпия реакции динамической кристаллизации, таковой, в которой степень кристалличности, %C вычисляют по уравнению

$$\%C = (\Delta H_f \times 3,434) - 0,2804,$$

где ΔH_f соответствует энтальпии динамической кристаллизации в кал/г.

Как видно по нижней кривой, верхняя граница начала кристаллизации из расплава этого материала находится около 185°C, температура пиковой скорости кристаллизации из расплава составляет \approx 170°C, а нижняя граница кристаллизации \approx 155°C при указанной скорости охлаждения.

Результаты, полученные для этого материала, вновь указывают, что, как это было определено ДСК, не выявлено рекристаллизации, и поэтому при нагревании если и возможна, то лишь незначительная усадка размеров, вызванная рекристаллизацией продукта.

Пример 4.

Процесс, указанный в примере 3, в значительной степени повторяется, за исключением того, что полиэфирный состав содержит 2,5% от веса гомополимера ударопрочного модификатора N AI, используемого в примере 1. Фиг. 3 представляет ДСК термограмму 6,700 мг продукта, приготовленного согласно данному примеру. Верхняя кривая представляет исследование методом ДСК нагревания полиэфира от $\approx 90^{\circ}\text{C}$ до $\approx 300^{\circ}\text{C}$ при скорости нагрева $20^{\circ}\text{C}/\text{мин}$. Плавление материала завершалось при температуре $\approx 270^{\circ}\text{C}$. Как и в предыдущих примерах, в процессе нагрева не происходит рекристаллизации полиэфирного материала. Эндотерм плавления от 162°C до 274°C дают энтальпию плавления ΔH_p , равную 40,339 Дж/г, показывая, что этот материал имеет степень кристалличности $\approx 33\%$.

Нижняя кривая на фиг. 3 представляет собой термограмму ДСК, полученную при охлаждении образца, нагретого, как указано выше, до 90°C со скоростью $20^{\circ}\text{C}/\text{мин}$. Согласно определениям по экзотерме кристаллизации оказалось, что температура начала кристаллизации из расплава составляет $\approx 204^{\circ}\text{C}$, температура пиковой скорости кристаллизации равна $\approx 198^{\circ}\text{C}$, а нижняя граница температуры кристаллизации из расплава $\approx 188^{\circ}\text{C}$. Было вычислено, что при такой динамической кристаллизации максимальная степень кристалличности полиэфира составляет 36% при указанной скорости охлаждения согласно определениям ДСК. Результаты этого примера, взятые вместе, указывают, что полиэфирный материал, сформованный по описанному выше процессу профилирования, содержит около 97% способного кристаллизоваться материала, который можно получить при этой скорости охлаждения.

Пример 5.

Был повторен процесс, описанный в примере 1, за исключением того, что агент высвобождения из пресс-формы N AI не включен в полиэфирный состав.

9,4 мг материала было проанализировано методом ДСК, в результате получены термограммы, представленные на фиг. 4. При нагревании образца от $\approx 90^{\circ}\text{C}$ до $\approx 300^{\circ}\text{C}$ со скоростью 20°C в минуту не наблюдалось экзотермы рекристаллизации (верхняя кривая). При охлаждении этого материала от $\approx 300^{\circ}\text{C}$ до $\approx 50^{\circ}\text{C}$ со скоростью $40^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ происходила динамическая кристаллизация, как это указано экзотермой кристаллизации. Согласно определениям по экзотерме дина-

мической кристаллизации, начальная температура кристаллизации из расплава составила $\approx 190^{\circ}\text{C}$, температура пиковой скорости кристаллизации из расплава составила $\approx 181^{\circ}\text{C}$, а нижняя граница кристаллизации из расплава составила $\approx 165^{\circ}\text{C}$. Экзотерма соответствует степени кристалличности $\approx 26\%$ в этом охлажденном образце. Материал, изготовленный согласно описанному выше процессу профилирования, имеет степень кристалличности $\approx 98\%$ от величины, которая достижима при скорости охлаждения $40^{\circ}\text{C}/\text{мин}$.

Пример 6.

В этом иллюстративном примере процесс происходит в значительной степени так, как это описано, при этой используется только чистый полиэтилентерефталат с собственной вязкостью 0,80 без каких-либо добавок. Предполагается, что продукт должен иметь невыявляемую методом ДСК энтальпию рекристаллизации при нагревании со скоростью $25^{\circ}\text{C}/\text{мин}$.

Пример 7.

Повторяют процесс, в значительной степени описанный в примере 1, используя гомополимер полиэтилентерефталата с собственной вязкостью 0,95 (продукт фирмы Goodyear Tige, N 9506), линейный полиэтилен с низкой плотностью (N AI) в количестве 2,5% по весу, никакого ударопрочного модификатора не используют. Однако вместо контролируемого охлаждения в пресс-форме в этом примере материал быстро охлаждают со скоростью около $100^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ для того, чтобы термически подавить динамическую кристаллизацию полиэфира во время охлаждения и произвести таким образом лист полиэфира с очень низкой степенью кристалличности.

20,6 мг этого материала потом было проанализировано методом ДСК, на фиг. 5 приведены результаты нагрева ДСК. Материал нагревали от $\approx 50^{\circ}\text{C}$ до $\approx 300^{\circ}\text{C}$ со скоростью $20^{\circ}\text{C}/\text{мин}$. Как видно по большой экзотерме рекристаллизации, расположенной между $\approx 125^{\circ}\text{C}$ и $\approx 190^{\circ}\text{C}$, этот материал является высокоаморфным при комнатной температуре, как ожидалось за счет термического гашения динамической кристаллизации материала в процессе предварительного охлаждения. Общая степень кристалличности, вычисленная как сумма ΔH рекристаллизации и ΔH плавления показывает, что материал комнатной температуры имеет степень кристалличности около 1,8%.

За счет высокой степени рекристаллизации при нагревании этого высокоаморфного

полиэфира этот материал имеет низкую стабильность размеров, вызванную рекристаллизацией. Вычисленная по экзотерме рекристаллизации на фиг. 5 рекристаллизация объясняется увеличением степени кристалличности материала (аморфного ПЭТ) до величины более $\approx 27\%$ в процессе нагрева, что предполагает значительную степень деформации материала при нагревании.

Пример 8.

Процесс в значительной степени такой же, как описан в примере 1, был повторен с полиэфиром, являющимся ПЭТ гомополимером фирмы Goodyear Tire с собственной вязкостью 0,95 и добавкой N AI в количестве 2,5% от общего веса состава, за исключением того, что материал охлаждался в контакте с пресс-формой только в течение 16 сек, представляющих субоптимальное время для динамической кристаллизации этого материала.

Фиг. 6 представляет ДСК термограмму при нагревании 11,6 мг полиэфира из этого примера от $\approx 50^\circ\text{C}$ до $\approx 300^\circ\text{C}$ со скоростью $20^\circ\text{C}/\text{мин}$. Экзотермическая рекристаллизация выявляется в интервале от $\approx 125^\circ\text{C}$ до $\approx 175^\circ\text{C}$, указывая, что этот материал должен испытывать избыточную усадку при этих повышенных температурах, вызванную процессом рекристаллизации. Общую степень кристалличности вычисляют по данным ДСК, она составляет $\approx 26\%$, из которых более чем $\approx 9\%$ вызваны рекристаллизацией при нагревании.

Пример 9.

Приготовление СПЭТ ударопрочного модифицированного полиэфира методом "расплав-матрица" и ДСК анализ.

Смесь 50/50, содержащая гомополимер полиэтилентерефталата (продукт фирмы Goodyear Tire and Rubber Co, N 9506, продается под торговым названием CLEAR TUF) с собственной вязкостью 0,95 предварительно высушивали при $\approx 160^\circ\text{C}$ в течение более 6 часов в сушилке при содержании воды менее чем 50×10^{-6} . Примерно 10% по весу каркасно-матричного модификатора (продукт фирмы Rohm and Haas, N 5375) таким же образом предварительно высушивали при $\approx 99^\circ\text{C}$ в течение $\approx 2,5$ часов. К смеси ударопрочного модифицированного полимера было добавлено $\approx 2,7\%$ по весу полиэтиленового агента по высвобождению из пресс-формы, имеющего низкую плотность (продукт фирмы Goodyear Tire and Rubber Co, N N AI, имеющий индекс текучести 0,9). Эта смесь

была добавлена к высушенному полиэфиру в экструдер Welex, используя стандартный полиэфирный шнековый смеситель (Davis Standard Co). Материал направляли через насос для расплава, чтобы уменьшить колебания давления, сохраняя его при температуре от $\approx 266^\circ\text{C}$ до $\approx 288^\circ\text{C}$, а затем экструдировали в реверсивном профиле, имеющем одинаковую температуру плавления как лист, имеющий два измерения. Затем полиэфирный лист перемещали в обычный гибкий кожух подвески мундштука (EDI Co), температура прессования была установлена $\approx 185^\circ\text{C}$. Состав оставляли в пресс-форме на ≈ 40 сек, после чего прессованный лист полиэфира извлекали из пресс-формы и допускалось дальнейшее его охлаждение до комнатной температуры. Средняя толщина листа из полиэфира была от $\approx 0,04$ до $\approx 0,05$ см.

Исследование СПЭТ материала проводили методом дифференциальной сканирующей калориметрии так, как это описано здесь. Исследования проводились на системе термического анализа Perkin Elmer, так как это указано в рекомендациях для производителя. Образец анализировали при нагревании со скоростью $20^\circ\text{C}/\text{мин}$. В диапазоне от 90°C и точки плавления материала (около 251°C) не наблюдалось никаких реакций рекристаллизации. Степень кристалличности, вычисленная при эндотермической реакции материала и определяемая из данных калориметрического анализа, составляет от ≈ 26 до $\approx 29\%$ согласно уравнению

$$\%C = (\Delta H_r \times 3,434) - 0,2804,$$

где $\Delta H_r = \Delta H_p + \Delta H_n$ в калориях на грамм и где ΔH_p - энтальпия рекристаллизации (принятая за 0 для вычислений для материала в данном примере), а ΔH_n - энтальпия плавления ($35,757$ Дж/г в этом примере), обе величины определены по ДСК термограмме, $\%C$ - степень кристалличности материала в %.

Предшествующий анализ указывает, что практически весь способный кристаллизоваться материал закристаллизовался при охлаждении со скоростью $20^\circ\text{C}/\text{мин}$, и что с помощью ДСК в этом материале не выявлено никакой рекристаллизации. Таким образом, при нагревании вышеупомянутого материала не происходит усадки размеров полиэфирного продукта или происходит лишь незначительная усадка его, вызванная рекристаллизацией.

Образцы, сделанные по описанному выше процессу, испытывали на ударную прочность, используя ударные испытания по Gardner.

Испытания проводились при комнатной температуре и влажности. Результаты ударных испытаний приведены в таблице 3.

Ударная прочность этого материала была низкой : 24 дюйма - фунт (61 см - 453,6 г), высокой: 48 дюймов - фунт (122 см - 453,6 г) и средней: 32 дюйма - фунт (81 см - 453,6 г).

Пример 10.

Приготовление СПЭТ ударопрочного модифицированного полиэфира методом "расплав-матрица" и ДСК анализ.

Смесь 50/50, содержащая гомополимер полиэтилентерефталата (продукт фирмы Goodyear Tire and Rubber Co, N 9506, продается под торговым названием CLEARTUF) с собственной вязкостью 0,95 был предварительно высушен при $\approx 166^\circ\text{C}$ в течение более 6 часов в сушилке до содержания воды менее чем 50×10^{-6} . Примерно 2,5% по весу каркасно-матричного модификатора (продукт фирмы Rohm and Haas, N 5375) также предварительно высушивали при $\approx 99^\circ\text{C}$ в течение $\approx 2,5$ часов таким же образом. К этой ударопрочной модифицированной полимерной смеси было добавлено $\approx 1,2\%$ по весу линейного полиэтилена низкой плотности в качестве агента по высвобождению из пресс-формы (продукт фирмы Goodyear Tire and Rubber Co, N N A1, имеющий индекс текучести 0,9). К этой смеси было добавлено 18% по весу другой смеси, содержащей 30% поликарбоната чистоты 144 (продаваемый General Electric Comrapu) и 70% этилен-бутилакрилатного сополимера (Chevron Chemical Comrapu, N 1120-70). Эту комбинарованную смесь добавляли к высушенному полиэфиру в экструдер Welex, используя обычный шнековый смеситель (Davis Standard Co). Этот материал направляли через насос для расплава, чтобы уменьшить колебания давления, его температуру выдерживали при этом от $\approx 266^\circ\text{C}$ до $\approx 288^\circ\text{C}$, а затем экструдировали в реверсивном профиле, имеющем одинаковую температуру плавления как лист, имеющий два измерения. Затем полиэфирный лист перемещали в обычный гибкий кожух подвески мундштука (EDI Co.), температура прессования была установлена около 185°C . Состав оставляли в пресс-форме на ≈ 40 сек, после чего прессованный лист полиэфира извлекали из пресс-формы, и допускалось дальнейшее охлаждение его до комнатной температуры. Средняя толщина листа полиэфира была от $\approx 0,05$ см до $\approx 0,08$ см.

Анализ методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) СПЭТ материала проводили так, как это здесь описано. Исследование проводили с использованием системы термического анализа Perkin Elmer 7 Series согласно рекомендациям для производителя. Образец исследовали при скорости нагревания $20^\circ\text{C}/\text{мин}$. Никаких экзотермических реакций рекристаллизации не обнаружено в диапазоне от 90°C и температуры плавления материала (около 251°C). Степень кристалличности, вычисленная по эндотермической реакции материала и определяемая по данным калориметрического анализа согласно приведенному ниже уравнению, составила $\approx 26\%$:

$$\%C = (\Delta H_r \times 3,434) - 0,2804,$$

где $\Delta H_r = \Delta H_p + \Delta H_n$ в калориях на грамм и где ΔH_p - энтальпия рекристаллизации (принятая за 0 в вычислениях для материала в данном примере), а ΔH_n - энтальпия плавления ($35,757$ Дж/г в этом примере), обе величины определены по ДСК термограмме; $\%C$ - степень кристалличности материала в %.

Предшествующий анализ указывает, что практически весь способный кристаллизоваться материал закристаллизовался при охлаждении со скоростью $20^\circ\text{C}/\text{мин}$, и что в этом материале не было выявлено никакой рекристаллизации с помощью ДСК.

Образцы, изготовленные вышеуказанным методом, были испытаны на ударную прочность, используя ударные испытания по Gardner. Испытания проводились при комнатной температуре и влажности. В таблице 4 приведены результаты ударных испытаний.

Ударная прочность этого материала была низкой - в 56 дюймов - фунт (142 см - 453,6 г), высокой - в 104 дюйма - фунт (264 см - 453,6 г) и средней - в 73 дюйма - фунт (185 см - 453,6 г).

Пример 11.

Приготовление СПЭТ ударопрочного модифицированного полиэфира методом "расплав-матрица" и ДСК анализ.

Смесь 50/50, содержащая гомополимер полиэтилентерефталата (продукт фирмы Goodyear Tire and Rubber Co., N 9506) с собственной вязкостью 0,95 была предварительно высушена при 166°C в течение более 6 часов в сушилке до содержания воды не менее чем 50×10^{-6} . Примерно 2,5% по весу каркасно-матричного модификатора (продукт фирмы Rohm and Haas, N 5375) также предварительно высушивали при 99°C в течение $\approx 2,5$ часов таким же образом. К этой ударопрочной модифицированной пол-

имерной смеси было добавлено $\approx 1,2\%$ по весу линейного полиэтилена низкой плотности в качестве агента по высвобождению из пресс-формы (продукт фирмы Goodyear Tire and Rubber, N N AI, имеющий индекс текучести расплава 0,9). К этой смеси было добавлено 9% по весу другой смеси, содержащей 30% поликарбоната чистоты 144 (продаваемый General Electric Company) и 70% этилен-бутилакрилатного сополимера (Chevron Chemical Company, N 1120-70). Эту комбинированную смесь добавляли к высушенному полиэфиру в экструдер Welex, используя обычный шнековый смеситель (Davis Standard Co). Этот материал направляли через насос для расплава, чтобы уменьшить колебания давления, его температуру выдерживали при этом от $\approx 266^\circ\text{C}$ до $\approx 288^\circ\text{C}$, а затем экструдировали в реверсивном профиле, имеющем одинаковую температуру плавления, как лист, имеющий два измерения. Затем полиэфирный лист перемещали в обычный гибкий кожух подвески мундштука (EDI Co), температура прессования была установлена около 185°C . Состав оставляли в пресс-форме на ≈ 40 сек, после чего прессованный лист полиэфира извлекали, и допускалось его дальнейшее охлаждение до комнатной температуры. Средняя толщина листа полиэфира была от $\approx 0,07$ см до $\approx 0,08$ см.

Анализ методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) СПЭТ материалов проводили так, как это здесь описано. Исследование проводили с использованием системы термического анализа Perkin Elmer 7 Series согласно рекомендациям для производителя. Образец исследовали при скорости нагревания $20^\circ\text{C}/\text{мин}$. Никаких экзотермических реакций рекристаллизации не обнаружено в диапазоне от 90°C до температуры плавления материала (около 251°C). Степень кристалличности, вычисленная по эндотермической реакции материала и определяемая по данным калориметрического анализа согласно приведенного ниже уравнения, составила $\approx 31\%$:

$$\%C = (\Delta H_r \times 3,434) - 0,2804,$$

где $\Delta H_r = \Delta H_p + \Delta H_m$ в калориях на грамм и где ΔH_p - энтальпия рекристаллизации (принятая за 0 в вычислениях для материала в данном примере), а ΔH_m - энтальпия плавления ($35,757$ Дж/г) в этом примере), обе величины определены по ДСК термограмме; $\%C$ - степень кристалличности материала в $\%$.

Предшествующий анализ указывает, что практически весь способный кристаллизо-

ваться материал закристаллизовался при охлаждении со скоростью $20^\circ\text{C}/\text{мин}$, и что в этом материале не выявлено никакой рекристаллизации с помощью ДСК. Таким образом, при нагревании вышеуказанного материала происходит незначительная усадка размеров полиэфирного продукта за счет его рекристаллизации или усадки не происходит вообще.

Образцы, сделанные по описанному выше процессу, испытывали на ударную прочность, используя ударные испытания по Gardner. Испытания проводились при комнатной температуре и влажности. В таблице 5 приведены результаты ударных испытаний.

Ударная прочность этого материала была низкой - в 48 дюйм - фунт (122 см - $453,6$ г), высокой - в 64 дюйм - фунт (163 см - $453,6$ г) и средней - в 53 дюйма - фунт (135 см - $453,6$ г).

Пример 12.

Приготовление СПЭТ ударопрочного модифицированного полиэфира методом "расплав-матрица" и ДСК анализ.

Смесь, содержащая гомополимер полиэтилентерефталата (продукт фирмы Goodyear Tire and Rubber, N 9506, продается под торговым названием CLEAR TUF), с собственной вязкостью 0,95 была предварительно высушена при $\approx 166^\circ\text{C}$ в течение более 6 часов в сушилке до содержания воды не менее чем 50×10^{-6} . К этой смеси было добавлено 10 весовых % другой смеси, содержащей 30% поликарбоната чистоты 144 (продаваемый General Electric Company) и 70% этилен-бутилакрилатного сополимера (Chevron Chemical Company, N 1120-70). Эту комбинированную смесь добавляли к высушенному полиэфиру в экструдер Welex, используя обычный шнековый смеситель Davis Standard Co. Этот материал направляли через насос для расплава, чтобы уменьшить колебания давления, при этом температуру материала поддерживали от $\approx 266^\circ\text{C}$ до $\approx 288^\circ\text{C}$, а затем экструдировали в реверсивном профиле, имеющем одинаковую температуру плавления, как лист, имеющий два измерения. Затем полиэфирный лист перемещали в обычный гибкий кожух подвески мундштука (EDI Co.), температура прессования была установлена $\approx 185^\circ\text{C}$. Состав оставляли в пресс-форме на ≈ 40 сек, после чего прессованный лист полиэфира извлекали, допускалось его дальнейшее охлаждение до комнатной температуры. Средняя толщина листа полиэфира была от $\approx 0,03$ см до $\approx 0,05$ см.

Анализ методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) СПЭТ материалов проводили так, как это здесь описано. Исследование проводили с использованием системы термического анализа Perkin Elmer 7 Series согласно рекомендациям для производителя. Образец исследовали при скорости нагревания 20°C/мин. Никаких экзотермических реакций рекристаллизации не обнаружено в диапазоне от 90°C до температуры плавления материала (около 251°C). Степень кристалличности, вычисленная по эндотермической реакции материала и определяемая по данным калориметрического анализа согласно приведенному ниже уравнению, составила от $\approx 27\%$ до $\approx 30\%$:

$$\%C = (\Delta H_r \times 3,434) - 0,2804,$$

где $\Delta H_r = \Delta H_p + \Delta H_n$ в калориях на грамм и где ΔH_p - энтальпия рекристаллизации (принятая за 0 в вычислениях для материала в данном примере), а ΔH_n - энтальпия плавления (35,757 Дж/г в этом примере), обе величины определены по ДСК термограмме; %C - степень кристалличности в %.

Предшествующий анализ указывает, что практически весь способный кристаллизоваться материал закристаллизовался при охлаждении со скоростью 20°C/мин, и что в этом материале с помощью ДСК не выявлено никакой рекристаллизации. Таким образом, при нагревании вышеуказанного материала происходит незначительная усадка размеров полиэфирного продукта, вызванная его рекристаллизацией, или усадки не происходит вообще.

Образцы, сделанные по описанному выше процессу, испытывали на ударную прочность, используя ударные испытания по Gardner. Испытания проводились при комнатной температуре и влажности. В таблице 6 приведены результаты ударных испытаний.

Ударная прочность этого материала была низкой - в 56 дюймов - фунт (142 см - 453,6 г), высокой - в 104 дюйма - фунт (264 см - 453,6 г), средняя ударная прочность была 75 дюймов-фунт (191 см - 453,6 г).

Пример 13.

Было составлено 12 следующих композиций полиэтилентерефталата, цифрами обозначено весовое процентное содержание каждого компонента. В приведенной ниже таблице 7 А - полиэтиленметилакрилатный ударопрочный модификатор, содержащий приблизительно 20 весовых % акрилатного сомономера, вязкость расплава $\approx 0,5$ г/10 мин согласно измерениям с использованием метода ASTM D 1238. В - то же самое, что А, но вязкость расплава ≈ 2 г/10 мин

согласно измерениям с использованием метода ASTM D 1238. МРА - линейный, имеющий низкую плотность агент по высвобождению из пресс-формы.

Каждая смола была приготовлена в значительной степени так, как это описано в примере 3, и сформована в лист толщиной $\approx 0,05$ см и степенью кристалличности $\approx 29\%$. Обработка каждой смолы была равновесна, так чтобы отклонения при изготовлении каждого листа были сведены к минимуму и чтобы полученные таким образом величины были стандартизованы.

Ударная прочность каждого образца была испытана при температурах 23°C, 0°C, -20°C и -40°C на ударном тестере DYNATUP согласно ASTM 3763-86. Результаты этих испытаний представлены графически на фиг. 12 - 15.

Фиг. 12 изображает энергию относительно максимальной нагрузки для каждого из образцов при комнатной температуре (черный цвет), -20°C (пунктир), и -40°C (заштриховано).

Фиг. 13 представляет графически общую энергию при максимальной нагрузке при комнатной температуре (черный цвет), -20°C (пунктир) и -40°C (заштриховано).

Фиг. 14 представляет графически общую энергию при максимальной нагрузке (черный цвет), минимальной нагрузке (заштриховано) и средней нагрузке (пунктир) контрольного образца и образцов Т2 и Т3с при комнатной температуре (фиг. 14а) и при -20°C (фиг. 14с).

Фиг. 15 представляет графически максимальную (черный цвет), минимальную (заштриховано) и среднюю (пунктир) энергию относительно максимальной нагрузки для контрольного образца и образцов Т2 и Т3с при комнатной температуре (фиг. 15а) и при -20°C (фиг. 15б).

Как очевидно из фиг. 12 - 15, включение каркасно-матричного модификатора и/или полиалкиленакрилатного сополимера в полиэтилентерефталат существенно увеличивает ударную стойкость смолы, особенно при температурах ниже комнатной. Кроме того, можно заметить, что в отдельности полиалкиленакрилатный сополимер значительно увеличивает ударную стойкость резины по сравнению со стойкостью при отсутствии этой добавки.

Пример 14.

В этом иллюстративном примере процесс осуществляется в значительной степени так, как это описано ранее, только используется один полиэтилентерефталат с собственной

вязкостью 0,80 без дополнительных добавок. Продукт обладает не выявляемой или ничтожно малой энтальпией рекристаллизации при скорости нагревания $25^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ при ДСК анализах.

Пример 15.

В другом иллюстративном примере изобретения листы, рулоны или таблетки и т.п. из закристаллизованного полиэфира получают при подаче и нагревании резины до достижения расплавленного в значительной степени аморфного состояния. Эта резина затем перерабатывается при добавке или без добавки присадок, при контроле охлаждения и времени динамической кристаллизации, который проводят в значительной степени так, как это описано выше в примерах. Материал имеет улучшенный газовый барьер и стабильность размеров по сравнению с полиэфиром, используемым в качестве основного материала.

Пример 16.

В другом иллюстративном процессе согласно данному изобретению получают полиэфирную резину, смешивают, если это требуется, с присадками и быстро охлаждают до температуры ниже нижней границы температуры кристаллизации, например до T_g материала, что приводит к термическому гашению реакции кристаллизации. Этот материал затем повторно нагревают, чтобы получить расплав в значительной степени аморфного полиэфира и перерабатывают при контролируемом охлаждении и времени динамической кристаллизации, как это приведено выше в примере, для получения полиэфира с улучшенной газовой проницаемостью и стабильностью размеров.

Сравнительный пример 1. Был получен торговый ПЭТ продукт, произведенный методом "стекло-матрица" и исследован методом ДСК для определения объема рекристаллизации при нагревании.

6,0 мг продукта, указанного в этом примере, было проанализировано ДСК при нагревании материала от $\approx 50^{\circ}\text{C}$ до $\approx 300^{\circ}\text{C}$ при скорости $20^{\circ}\text{C}/\text{мин}$. Полученная в результате термограмма изображена на фиг. 7. Как видно из фигуры, была выявлена значительная рекристаллизация, что доказывалось экзотермой в интервале от $\approx 120^{\circ}\text{C}$ до $\approx 170^{\circ}\text{C}$. Как и в предыдущем сравнительном примере, этот материал также будет испытывать значительную усадку (низкую стабильность размеров) при повышенных температурах за счет процесса рекристаллизации.

Сравнительный пример 2.

Другой торговый продукт, содержащий полиэтилентерефталат, был изготовлен с использованием двухступенчатого производственного процесса "стекло-матрица"; его исследовали ДСК для определения объема рекристаллизации, которой подвергается продукт при нагревании.

Фиг. 8 изображает термограмму, полученную в результате ДСК анализа 6,0 мг материала, указанного в этом примере. Верхняя кривая представляет термограмму, полученную при нагревании образца от $\approx 50^{\circ}\text{C}$ до $\approx 300^{\circ}\text{C}$ при скорости $25^{\circ}\text{C}/\text{мин}$. Как видно из экзотермы рекристаллизации в интервале от $\approx 120^{\circ}\text{C}$ и $\approx 140^{\circ}\text{C}$, этот материал претерпевает значительную рекристаллизацию, и, таким образом, ожидают, что он будет иметь существенную усадку при этих повышенных температурах, вызванную рекристаллизацией.

Сравнительный пример 3.

Следующий торговый продукт полиэтилентерефталата был закуплен и испытан методом ДСК на склонность к рекристаллизации при повышенной температуре. Термограммы, полученные в результате ДСК анализа, изображены на фиг. 9.

Верхняя кривая представляет термограмму, полученную при нагревании 9,8 мг материала в интервале от $\approx 50^{\circ}\text{C}$ до $\approx 300^{\circ}\text{C}$ при скорости $20^{\circ}\text{C}/\text{мин}$. Экзотерма рекристаллизации выявлялась в интервале от $\approx 115^{\circ}\text{C}$ до $\approx 160^{\circ}\text{C}$. Как вычислено по термограмме нагрева, степень кристалличности этого материала увеличилась в процессе нагревания более чем на 4%.

Сравнительный пример 4.

10,2 мг другого торгового полиэтилентерефталатного продукта было проанализировано ДСК для определения склонности этого продукта к рекристаллизации при нагревании. Полагают, что этот продукт был изготовлен согласно двухступенчатому процессу, в котором исходный полиэфир был произведен с использованием процесса, в котором термическим образом подавляют кристаллизацию при охлаждении. Фиг. 10 изображает термограмму, полученную в результате ДСК анализа.

Верхняя кривая на фиг. 10 - термограмма, полученная в результате нагревания полиэфирного материала со скоростью $20^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ от $\approx 50^{\circ}\text{C}$ до $\approx 340^{\circ}\text{C}$. Экзотермическая реакция рекристаллизации легко выявляется в интервале от $\approx 110^{\circ}\text{C}$ и $\approx 140^{\circ}\text{C}$, указывая, что этот продукт является также нестабильным относительно своих размеров, за счет рекристаллизации

при нагревании. Было определено, что общая степень кристалличности продукта была $\approx 17\%$, из которых $\approx 11\%$ вызвана рекристаллизацией, указывая, что степень кристалличности продукта увеличилась в 1,8 раза по сравнению с исходным продуктом при комнатной температуре.

Нижняя кривая на фиг. 10 представляет термограмму, полученную ДСК при охлаждении материала из этого примера от $\approx 340^\circ\text{C}$ до 20°C со скоростью $20^\circ\text{C}/\text{мин}$. При анализе выявлена реакция динамической кристаллизации. Согласно определениям по этой экзотермической реакции максимальная степень кристалличности, достижимая при этой скорости охлаждения, составляет $\approx 32\%$, указывая, что исходный продукт кристаллизуется лишь на $1/3$ от того, что возможно для этого материала.

Сравнительный пример 5.

Другой доступный торговый полиэфир испытан на рекристаллизацию при повышенной температуре методом ДСК. 16,4 мг этого продукта нагревали от $\approx 40^\circ\text{C}$ до $\approx 340^\circ\text{C}$ со скоростью $20^\circ\text{C}/\text{мин}$, полученная в

результате этого термограмма приведена на фиг. 11. Как в других сравнительных примерах, наблюдалась значительная рекристаллизация, что доказано экзотермической реакцией в диапазоне от $\approx 120^\circ\text{C}$ до $\approx 155^\circ\text{C}$. На основании данных фиг. 13 степень кристалличности материала увеличилась при нагревании на $\approx 1,5\%$.

Понятно, что другие разнообразные модификации будут очевидны и могут быть с легкостью воспроизведены людьми, квалифицированными в этой области без отступления за рамки и сущность изобретения. Поэтому не подразумевается, чтобы рамки пунктов изобретения, указанные здесь, ограничивались приведенным ранее описанием изобретения, скорее подразумевается, что эти пункты следует истолковывать как заключающие все признаки патентоспособной новизны, присущей настоящему изобретению, включая все признаки, которые будут истолкованы как эквивалентные людьми, квалифицированными в той области, к которой имеет отношение данное изобретение.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Процесс получения имеющего стабильные размеры, ударопрочного модифицированного полиэфира с повышенной ударной прочностью при низкой температуре и улучшенными свойствами газового барьера, содержащий следующие стадии:

а) нагревание состава, содержащего способный кристаллизоваться полиэфир и ударопрочный модификатор до температуры выше чем точка плавления полиэфира в течение времени, достаточного для перевода указанного полиэфира в значительной степени в аморфное расплавленное состояние;

б) поддержание состава, нагретого на стадии а) при температуре выше указанной точки плавления в течение времени, достаточного для того, чтобы в значительной степени уничтожить оставшие след предыдущие молекулярные напряжения и пока указанный ударопрочный модификатор не растворится в указанном полиэфире;

с) контролируемое охлаждение состава со стадии б) при скорости в диапазоне от $\approx 1^\circ\text{C}$ до $\approx 89^\circ\text{C}$ в минуту до тех пор, пока осадок ударопрочного модификатора не образует частицы размером в диапазоне от $\approx 0,1$ до ≈ 10 микрон в диаметре; и

д) продолжение контролируемого охлаждения состава при его контактировании с

поверхностью, способной придавать форму; указанная поверхность контакта при этом находится при температуре, по меньшей мере являющейся нижней границей температуры кристаллизации указанного полиэфира из расплава в течение от ≈ 1 сек до ≈ 5 мин для получения ударопрочного модифицированного полиэфира, при котором указанный ударопрочный модифицированный полиэфир имеет кислородную проницаемость от $\approx 0,2$ до $\approx 4,9 \text{ см}^3 - 0,025 \text{ мм}/645 \text{ см}^2 - 24 \text{ час} - \text{атм}$ при 23°C и относительную влажность снаружи 60% и относительную влажность изнутри 100% и теплоту рекристаллизации от ≈ 0 до $\approx 4,0$ калорий на грамм согласно измерениям дифференциальной сканирующей калориметрией при скорости нагрева около $25^\circ\text{C}/\text{мин}$.

2. Процесс, указанный в пункте 1, в котором на стадии а) указанный ударопрочный модификатор является сополимером, выбранным из группы, содержащей сополимеры этиленметилакрилата, этиленбутилакрилата, этиленэтилакрилата, этиленвинилацетата, этиленмалеиновой кислоты, полипропилена, изопропилена, полибутиадена, и п-метилстирола.

3. Процесс, указанный в пункте 2, в котором указанный ударопрочный модификатор является сополимером с температурой

стеклования в интервале от $\approx -150^{\circ}\text{C}$ до -20°C .

4. Процесс, указанный в пункте 1, в котором указанный ударопрочный модифицированный полиэфир имеет кислородную проницаемость в диапазоне от $\approx 0,2$ до $\approx 3,0 \text{ см}^3 - 0,025 \text{ мм}/645 \text{ см}^2 - 24 \text{ час} - \text{атм}$ при 23°C и относительную влажность снаружи 60% и относительную влажность внутри 100%.

5. Процесс, указанный в пункте 1, в котором указанный ударопрочный модифицированный полиэфир имеет кислородную проницаемость в диапазоне от $\approx 0,2$ до $\approx 2,0 \text{ см}^3 - 0,025 \text{ мм}/645 \text{ см}^2 - 24 \text{ час} - \text{атм}$ при 23°C и относительную влажность снаружи 60% и относительную влажность внутри 100%.

6. Процесс, указанный в пункте 1, в котором указанный ударопрочный модифицированный полиэфир имеет кислородную проницаемость в диапазоне от $\approx 0,2$ до $\approx 1,5 \text{ см}^3 - 0,025 \text{ мм}/645 \text{ см}^2 - 24 \text{ час} - \text{атм}$ при 23°C и относительной влажности снаружи 60% и относительной влажности внутри 100%.

7. Процесс, указанный в пункте 1, в котором указанный ударопрочный модифицированный полиэфир имеет кислородную проницаемость в диапазоне от $\approx 0,2$ до $\approx 1,0 \text{ см}^3 - 0,025 \text{ мм}/645 \text{ см}^2 - 24 \text{ час} - \text{атм}$ при 23°C и относительной влажности снаружи 60% и относительной влажности внутри 100%.

8. Процесс, указанный в пункте 1, в котором состав по стадии а) включает агент, обеспечивающий взаимное смешивание.

9. Процесс, указанный в пункте 8, в котором указанный агент, обеспечивающий взаимное смешивание, является полимером поликарбоната, ацетала, ароматического поликетона, уакрилонитрила, полиамид-имида, полиарилата, полиэфиримида, полиамида, полифенилен оксида, полифенилен сульфида, полиимида, полиарилсульфона, полисульфона, полиуретанов, эпоксидных смол и/или модифицированных полиэфирных смол.

10. Процесс, указанный в пункте 1, в котором состав согласно стадии а) включает зародышеобразующий агент.

11. Процесс, указанный в пункте 1, где состав согласно стадии а) включает наполнитель или упрочняющий агент.

12. Процесс, указанный в пункте 11, в котором указанный наполнитель или упрочняющий агент представляет стеклянное волокно, углеродное волокно, керамическое

волокно, металлическое волокно, неорганические материалы и/или макрочастицы.

13. Процесс, указанный в пункте 1, в котором состав согласно стадии а) содержит стабилизатор тепла.

14. Процесс, указанный в пункте 1, в котором состав, согласно стадии а) содержит окрашивающий агент.

15. Процесс, указанный в пункте 1, в котором полиэфир согласно стадии а) является полиэтилентерефталатом, полипропилентерефталатом, полибутилентерефталатом, полиметилентерефталатом, полиэтиленнафталатом, полипропиленнафталатом, полибутиленнафталатом, полициклотерефталевой кислотой или их смесью.

16. Процесс, указанный в пункте 1, в котором полиэфир, согласно стадии а) является гомополимером полиэтилентерефталата.

17. Процесс, указанный в пункте 1, в котором указанное нагревание происходит от температуры $\approx 230^{\circ}\text{C}$ до $\approx 320^{\circ}\text{C}$.

18. Процесс, указанный в пункте 1, в котором согласно стадии а) указанный ударопрочный модификатор составляет от $\approx 0,1$ до $\approx 30\%$ от общего веса состава.

19. Процесс, указанный в пункте 1, в котором стадии а) и б) включают смешивание указанного состава.

20. Процесс, указанный в пункте 1, в котором согласно стадии с) указанные частицы имеют средний диаметр в диапазоне от $\approx 0,1$ до ≈ 5 микрон, при стандартном отклонении от среднего диаметра частиц, составляющем от $\approx 0,1$ до ≈ 2 микрон.

21. Процесс, указанный в пункте 20, в котором указанные частицы имеют средний диаметр в диапазоне от $\approx 0,1$ до ≈ 2 микрон, при стандартном отклонении от среднего диаметра от $\approx 0,1$ до ≈ 1 микрон.

22. Процесс, указанный в пункте 1, в котором теплота рекристаллизации кристаллического состава составляет от ≈ 0 до $\approx -3,5 \text{ кал/г}$.

23. Процесс, указанный в пункте 1, в котором теплота рекристаллизации кристаллического состава составляет от ≈ 0 до $\approx -3,0 \text{ кал/г}$.

24. Процесс, указанный в пункте 1, в котором теплота рекристаллизации кристаллического состава составляет от ≈ 0 до $\approx -2,5 \text{ кал/г}$.

25. Процесс, указанный в пункте 1, в котором согласно стадии с) охлаждение состава происходит со скоростью от $\approx 5^{\circ}\text{C}$ до $\approx 80^{\circ}\text{C}$ в минуту.

26. Процесс, указанный в пункте 1, в котором согласно стадии с) охлаждение состава происходит со скоростью от $\approx 20^{\circ}\text{C}$ до $\approx 80^{\circ}\text{C}$ в минуту.

27. Промышленное изделие, изготовленное согласно процессу пункта 1.

28. Промышленное изделие, указанное ранее в пункте 27, в котором кислородная проницаемость составляет от $\approx 0,2$ до $\approx 4,0 \text{ см}^3 - 0,025 \text{ мм}/645 \text{ см}^2 - 24 \text{ час} - \text{атм}$ при 23°C и относительной влажности снаружи 60% и относительной влажности внутри 100%.

29. Промышленное изделие, указанное ранее в пункте 28, в котором указанное изделие имеет кислородную проницаемость от $\approx 0,2$ до $\approx 3,0 \text{ см}^3 - 0,025 \text{ мм}/645 \text{ см}^2 - 24 \text{ час} - \text{атм}$ при 23°C и относительной влажности снаружи 60% и относительной влажности внутри 100%.

30. Промышленное изделие, указанное ранее в пункте 29, в котором указанное изделие имеет кислородную проницаемость от $\approx 0,2$ до $\approx 2,0 \text{ см}^3 - 0,025 \text{ мм}/645 \text{ см}^2 - 24 \text{ час} - \text{атм}$ при 23°C и относительной влажности снаружи 60% и относительной влажности внутри 100%.

31. Промышленное изделие, указанное ранее в пункте 30, в котором указанное изделие имеет кислородную проницаемость от $\approx 0,2$ до $\approx 1,5 \text{ см}^3 - 0,025 \text{ мм}/645 \text{ см}^2 - 24 \text{ час} - \text{атм}$ при 23°C и относительной влажности снаружи 60% и относительной влажности внутри 100%.

32. Промышленное изделие, указанное ранее в пункте 31, в котором указанное изделие имеет кислородную проницаемость от $\approx 0,2$ до $\approx 1,0 \text{ см}^3 - 0,025 \text{ мм}/645 \text{ см}^2 - 24 \text{ час} - \text{атм}$ при 23°C и относительной влажности снаружи 60% и относительной влажности внутри 100%.

33. Промышленное изделие, указанное ранее в пункте 27, в котором указанное профилированное изделие пригодно для использования в микроволновых и обычных печах до температуры по меньшей мере $\approx 200^{\circ}\text{C}$.

34. Промышленное изделие, указанное ранее в пункте 33, в котором указанное профилированное изделие является пригодным для использования в микроволновых и обычных печах как пищевой контейнер.

35. Промышленное изделие, указанное ранее в пункте 34, в котором указанный пищевой контейнер представляет поднос, коробку, сумку, пакет или бутылку, кувшин, чашку.

36. Промышленное изделие, указанное ранее в пункте 27, в котором указанное профилированное изделие является контейнером для жидкостей.

37. Промышленное изделие, указанное ранее в пункте 36, в котором указанный контейнер для жидкостей представляет собой бутылку, кувшин или чашку.

38. Ударопрочный модифицированный полиэтилентерефталатный состав, имеющий повышенную ударную прочность при низкой температуре и улучшенные свойства газового барьера, изготовленный согласно процессу, указанному в пункте 1 и содержащий:

А) от ≈ 70 до $\approx 99\%$ по весу полиэтилентерефталата;

В) от $\approx 1\%$ до $\approx 30\%$ по весу ударопрочного модификатора из этиленметилакрилата, этиленбутилакрилата, этиленэтилакрилата, этиленвинилацетата, этилен-малеиновой кислоты, полипропилена, изопропилена, полибутадиена, п-метилстирола или из их смесей; и

С) от ≈ 0 до $\approx 29\%$ по весу агента, обеспечивающего взаимное смешивание.

39. Ударопрочный модифицированный полиэтилентерефталатный состав, указанный ранее в пункте 38, в котором указанный ударопрочный модификатор содержит осадок со средним диаметром частиц от $\approx 0,1$ до ≈ 10 микрон, и стандартным отклонением от среднего диаметра от $\approx 0,1$ до ≈ 5 микрон.

40. Ударопрочный модифицированный полиэтилентерефталатный состав, указанный ранее в пункте 38, в котором указанный ударопрочный модификатор является сополимером с температурой стеклования в диапазоне от -150°C до 0°C .

41. Ударопрочный модифицированный полиэтилентерефталат, указанный ранее в пункте 38, в котором указанный агент, обеспечивающий взаимное смешивание, является полимером из поликарбоната, ацетала, ароматического поликетона, акрилонитрила, полиамид-имида, полиарилата, полиэфиримида, полиамида, полифениленоксида, полифениленсульфида, полиимида, полиарилсульфона, полисульфона, полиуретанов, эпоксидных смол, модифицированных полиэфирных смол или их смеси.

42. Ударопрочный модифицированный полиэтилентерефталатный состав, указанный ранее в пункте 38, в котором указанный состав содержит дополнительно агент зародышеобразования.

43. Ударопрочный модифицированный полиэтилентерефталатный состав, указанный

в пункте 38, в котором указанный состав содержит дополнительно упрочняющий агент.

44. Ударопрочный модифицированный полиэтилентерефталатный состав, указанный в пункте 43, в котором указанный упрочняющий агент представляет собой стеклянное волокно, керамическое волокно, металлическое волокно, неорганические минералы, макрочастицы и их смеси.

45. Ударопрочный модифицированный полиэтилентерефталатный состав, указанный ранее в пункте 38, в котором указанный состав содержит дополнительно тепловой стабилизатор.

46. Ударопрочный модифицированный полиэтилентерефталатный состав, указанный ранее в пункте 38, в котором указанный состав содержит дополнительно окрашивающий агент.

47. Ударопрочный модифицированный полиэтилентерефталатный состав, указанный ранее в пункте 38, в котором указанный состав содержит дополнительно агент высвобождения из пресс-формы.

48. Промышленное изделие, содержащее ударопрочный модифицированный полиэтилентерефталатный состав, определенный в пункте 38.

49. Промышленное изделие, указанное ранее в пункте 48, в котором указанное изделие имеет кислородную проницаемость от $\approx 0,2$ до $\approx 4,0 \text{ см}^3 - 0,025 \text{ мм}/645 \text{ см}^2$ - 24 час - атм при 23°C и относительной влажности снаружи 60% и относительной влажности внутри 100%.

50. Промышленное изделие, указанное ранее в пункте 49, в котором указанное изделие имеет кислородную проницаемость от $\approx 0,2$ до $\approx 3,0 \text{ см}^3 - 0,025 \text{ мм}/645 \text{ см}^2$ - 24 час - атм при 23°C и относительной влажности снаружи 60% и относительной влажности внутри 100%.

51. Промышленное изделие, указанное ранее в пункте 50, в котором указанное изделие имеет кислородную проницаемость от $\approx 0,2$ до $\approx 2,0 \text{ см}^3 - 0,025 \text{ мм}/645 \text{ см}^2$ - 24 час - атм при 23°C и относительной влажности снаружи 60% и относительной влажности внутри 100%. 52. Промышленное изделие, указанное ранее в пункте 51, в котором указанное изделие имеет кислородную проницаемость от $\approx 0,2$ до $\approx 1,5 \text{ см}^3 - 0,025 \text{ мм}/645 \text{ см}^2$ - 24 час - атм при 23°C и относительной влажности снаружи 60% и относительной влажности внутри 100%.

53. Промышленное изделие, указанное ранее в пункте 52, в котором указанное

изделие имеет кислородную проницаемость от $\approx 0,2$ до $\approx 1,0 \text{ см}^3 - 0,025 \text{ мм}/645 \text{ см}^2$ - 24 час - атм при 23°C и относительной влажности снаружи 60% и относительной влажности внутри 100%.

54. Промышленное изделие, указанное ранее в пункте 48, пригодное для использования в микроволновых и в обычных печах при температурах до 200°C .

55. Промышленное изделие, указанное ранее в пункте 48, упомянутое изделие пригодно к перегонке.

56. Промышленное изделие, указанное ранее в пункте 48, упомянутое изделие пригодно для стерилизации перекисями.

57. Промышленное изделие, указанное ранее в пункте 48, упомянутое изделие пригодно к стерилизации пастеризацией.

58. Промышленное изделие, указанное ранее в пункте 48, упомянутое изделие пригодно для стерилизации органическими оксидами.

59. Промышленное изделие, указанное в пункте 48, упомянутое изделие пригодно к стерилизации облучением.

60. Промышленное изделие, указанное ранее в пункте 48, упомянутое изделие пригодно к стерилизации при температурах до $\approx 200^\circ\text{C}$.

61. Промышленное изделие, указанное ранее в пункте 48, упомянутое изделие пригодно к стерилизации давлением.

62. Промышленное изделие, указанное ранее в пункте 48, упомянутое изделие является контейнером.

63. Промышленное изделие, указанное ранее в пункте 62, упомянутое изделие является пищевым контейнером или контейнером для напитков.

64. Промышленное изделие, указанное ранее в пункте 63, упомянутое изделие является контейнером для замороженных пищевых продуктов.

65. Промышленное изделие, указанное ранее в пункте 62, упомянутый контейнер пригоден для использования в обычных и микроволновых печах при температуре $\approx 200^\circ\text{C}$.

66. Процесс изготовления имеющего стабильные размеры ударопрочного модифицированного полиэфира с повышенной ударной стойкостью при низкой температуре и улучшенными свойствами газового барьера, как указано ранее в пункте 1, в котором на стадии d) температура поверхности контакта равна или выше температуры пиковой скорости кристаллизации из расплава этого полиэфира.

67. Процесс изготовления имеющего стабильные размеры, ударпрочного модифицированного полиэфира с повышенной ударной стойкостью при низкой температуре и улучшенными свойствами газового барьера, как указано ранее в пункте 1, в котором на стадии d) температура поверхности контакта равна температуре пиковой скорости кристаллизации из расплава этого полиэфира.

68. Процесс согласно пункту 1, в котором время контакта на стадии d) составляет от ≈ 6 секунд до ≈ 2 минут.

69. Процесс согласно пункту 25, в котором на стадии d) время контакта составляет от ≈ 6 секунд до ≈ 2 минут.

70. Процесс согласно пункту 26, в котором на стадии d) время контакта составляет от ≈ 6 секунд до ≈ 2 минут.

71. Процесс согласно пункту 66, в котором на стадии d) время контакта составляет от ≈ 6 секунд до ≈ 2 минут.

72. Процесс согласно пункту 67, в котором на стадии d) время контакта составляет от ≈ 6 секунд до ≈ 2 минут.

73. Промышленное изделие, изготовленное согласно любому из процессов, указанных ранее в пунктах 25, 26, или 66 - 72.

Таблица 1

Образец	5 дней ($\text{см}^3/\text{кг}$)		21 день ($\text{см}^3/\text{кг}$)	
	день	год	день	год
I	0.0119	4.344	0.0120	4.380
2	0.0119	4.344	0.0120	4.380
3	0.0113	4.125	0.0113	4.125
4	0.0121	4.417	0.0121	4.127
5	0.0120	4.380	0.0121	4.417
6	0.0117	4.271	0.0118	4.307
7	0.0109	3.979	0.0110	4.015

Таблица 2

Образец	5 дней ($\text{см}^3/\text{кг}$)		21 день ($\text{см}^3/\text{кг}$)	
	день	год	день	год
I	0.0086	3.139	0.0088	3.212
2	0.0083	3.011	0.0082	2.993
3	0.0093	3.376	0.0092	3.358
4	0.0090	3.285	0.0089	3.249
5	0.0080	2.920	0.0081	2.951
6	0.0072	2.630	0.0075	2.738
7	0.0089	3.249	0.0085	3.103

Таблица 3

Ударопрочность (дюйм-фунт)		Ударопрочность (дюйм-фунт)	
<u>Образец</u>	<u>(2.54см-453.6г)</u>	<u>Образец</u>	<u>(2.54см-453.6г)</u>
I	32(8I)	26	40(I02)
2	32(8I)	27	32(8I)
3	24(6I)	28	32(8I)
4	32(8I)	29	32(8I)
5	24(6I)	30	24(6I)
6	32(8I)	31	32(8I)
7	24(6I)	32	24(6I)
8	24(6I)	33	24(6I)
9	24(6I)	34	32(8I)
I0	32(8I)	35	32(8I)
I1	32(8I)	36	32(8I)
I2	24(6I)	37	32(8I)
I3	32(8I)	38	24(6I)
I4	48(I22)	39	32(8I)
I5	24(6I)	40	32(8I)
I6	32(8I)	41	40(I02)
I7	32(8I)	42	40(I02)
I8	24(6I)	43	40(I02)
I9	32(8I)	44	40(I02)
20	24(6I)	45	48(I22)
21	24(6I)	46	40(I02)
22	32(8I)	47	32(8I)
23	32(8I)	48	40(I02)
24	32(8I)	49	48 (I22)
25	32(8I)	50	40(I02)

Таблица 4

Ударопрочность (дюйм-фунт) <u>2.54см-453.6г</u>		Ударопрочность (дюйм-фунт) <u>2.54см-453.6г</u>	
<u>Образец</u>		<u>Образец</u>	
I	56(I42)	I6	64(I63)
2	80(203)	I7	56(I42)
3	56(I42)	I8	80(203)
4	72(I83)	I9	80(203)
5	72(I83)	20	72(I83)
6	80(203)	2I	72(I83)
7	56(I42)	22	72(I83)
8	72(I83)	23	88(224)
9	64(I63)	24	80(203)
I0	64(I63)	25	88(224)
I1	56(I42)	26	I04(264)
I2	72(I83)	27	88(224)
I3	64(I63)	28	80(203)
I4	72(I83)	29	72(I83)
I5	80(203)	30	88(224)

Таблица 5

Ударопрочность (дюйм-фунт) <u>2.54см-453.6г</u>		Ударопрочность (дюйм-фунт) <u>2.54см-453.6г</u>	
<u>Образец</u>		<u>Образец</u>	
I	56(I42)	I4	48(I22)
2	64(I63)	I5	56(I42)
3	64(I63)	I6	56(I42)
4	56(I42)	I7	56(I42)
5	56(I42)	I8	56(I42)
6	64 (I63)	I9	56(I42)
7	48(I22)	20	56(I42)
8	64(I63)	2I	48(I22)
9	48(I22)	22	48(I22)
IO	48(I22)	23	56(I42)
II	64(I63)	24	56(I42)
I2	56(I42)	25	56(I42)
I3	56(I42)		

Таблица 6

<u>Образец</u>	<u>Ударопрочность</u> <u>(дюйм-фунт)</u> <u>(2.54см-453.6г)</u>	<u>Образец</u>	<u>Ударопрочность</u> <u>(дюйм-фунт)</u> <u>2.54см-453.6г</u>
I	72(183)	I4	56(142)
2	88(224)	I5	72(183)
3	64(163)	I6	72(183)
4	56(142)	I7	88(224)
5	64(163)	I8	80(203)
6	104(264)	I9	88(224)
7	104(264)	20	56(142)
8	80(203)	21	72(183)
9	88(224)	22	80(203)
10	72(183)	23	88(224)
11	80(203)	24	64(163)
12	80(203)	25	64(163)
13	56(142)	26	72(183)

Образец	ПЭТ вяз- кость 0.95	Каркасно- матричный модификатор	A	B	Прочее
CTRL	97	-	-	-	3MRA
T2	87.7	9	-	-	3.3E6ony 125
T3a	95	-	5	-	
T3b	95	-	-	5	
T3c	90	-	10	-	
T3d	90	-	-	10	
T4a	90	5	5	-	
T4b	90	5	-	5	
T4c	92.5	2.5	5	-	
T4d	92.5	2.5	-	5	
T4e	85	5	10	-	
T4f	85	5	-	10	

FIGURE 1

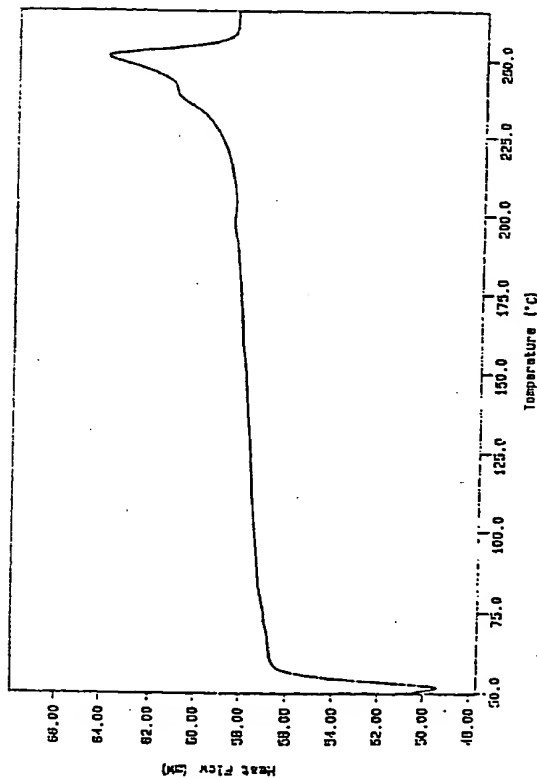


FIGURE 2

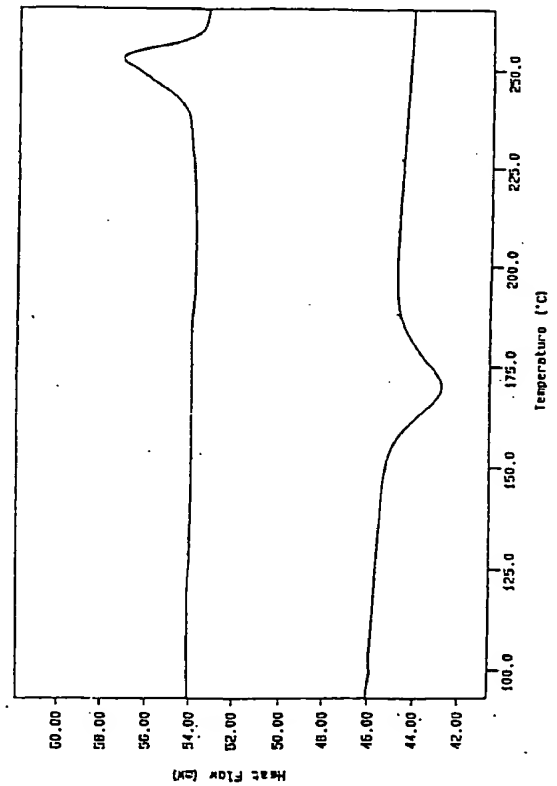


FIGURE 3

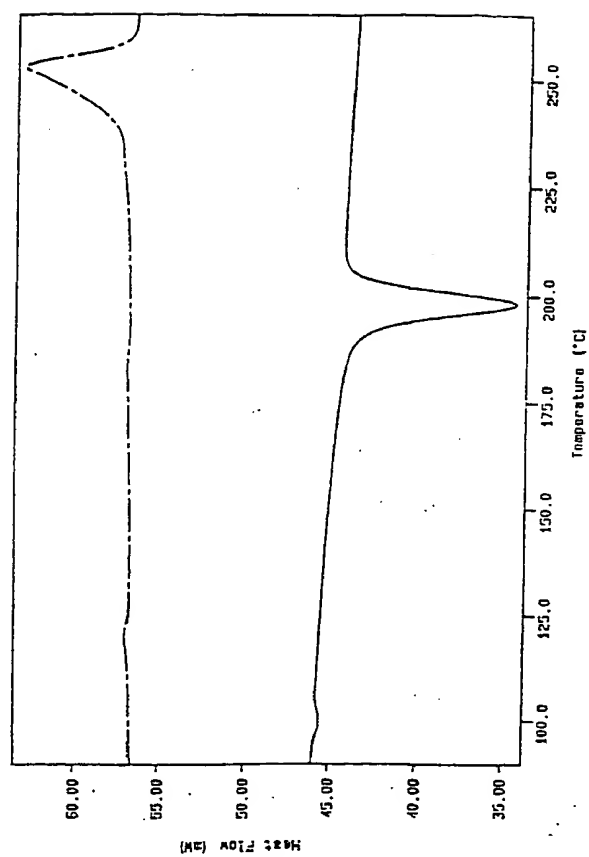


FIGURE 4

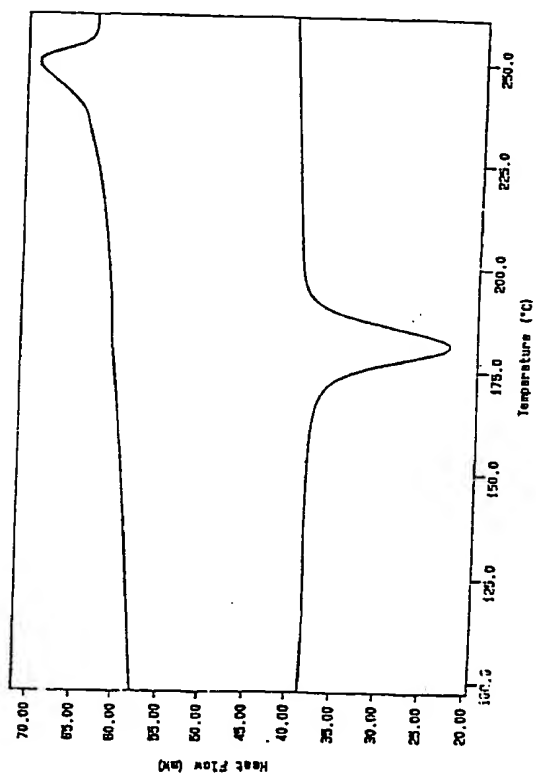


FIGURE 5

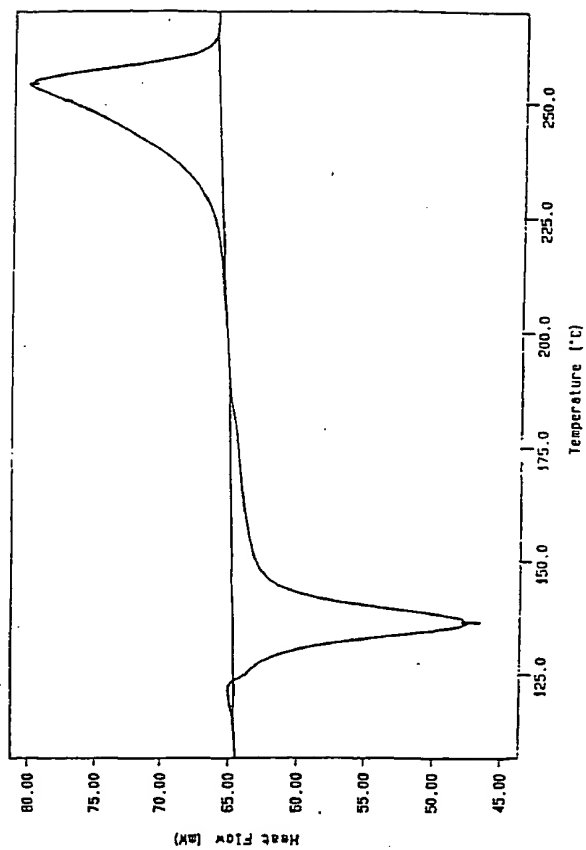


FIGURE 6

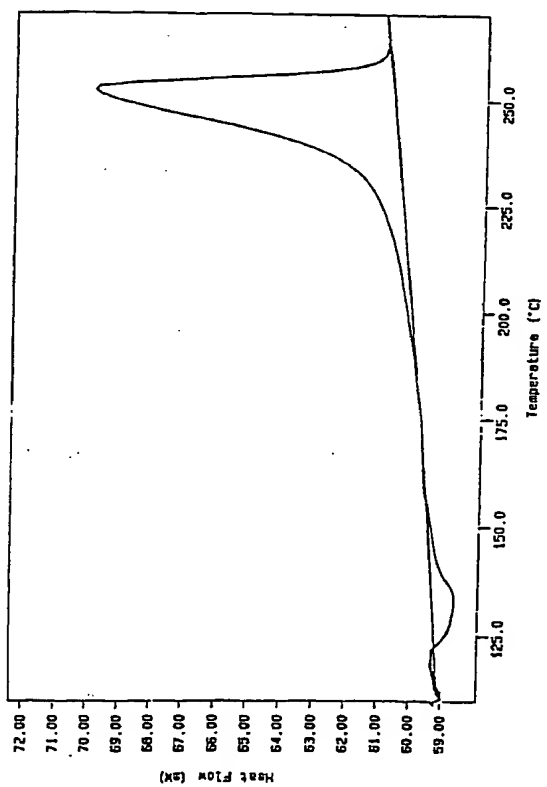


FIGURE 7

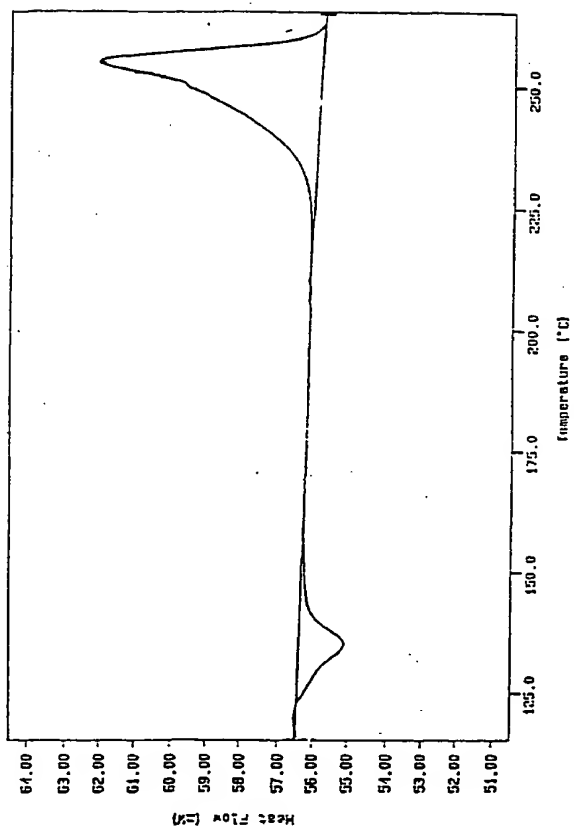


FIGURE 8

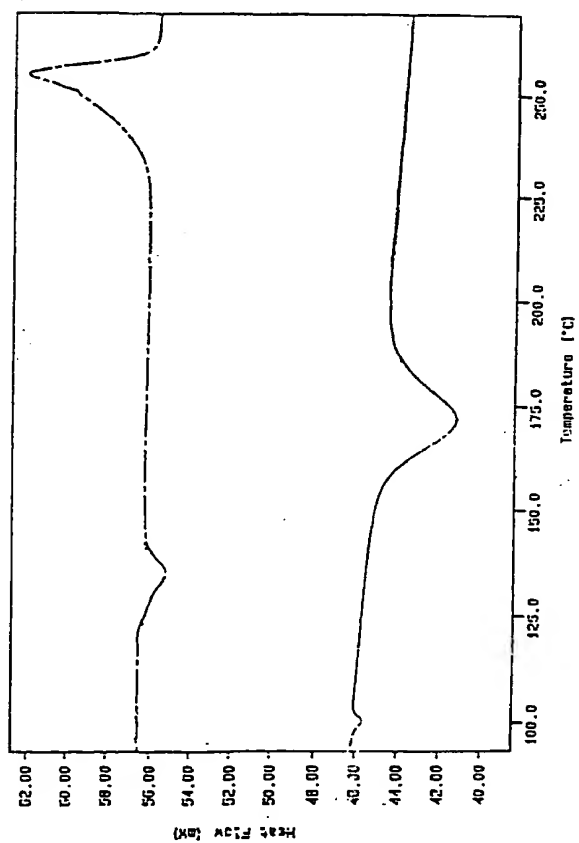


FIGURE 9

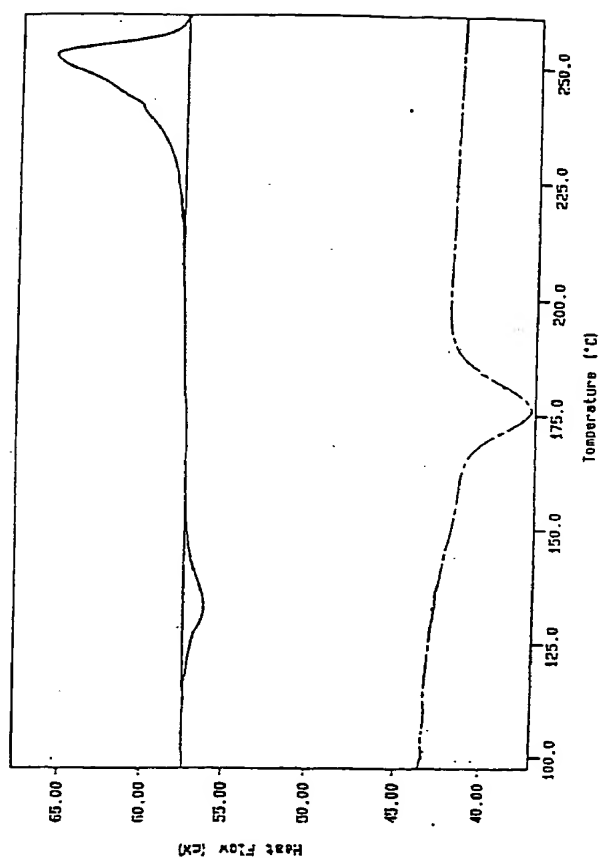


FIGURE 10

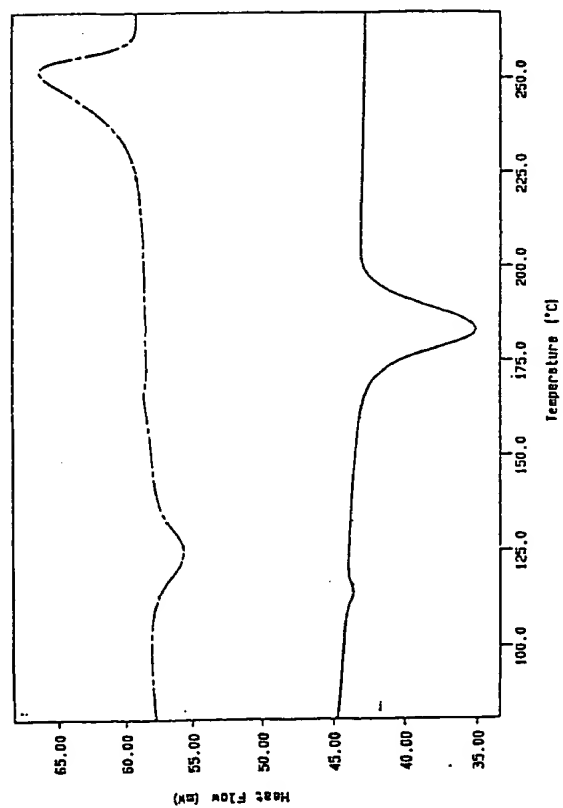


FIGURE 11

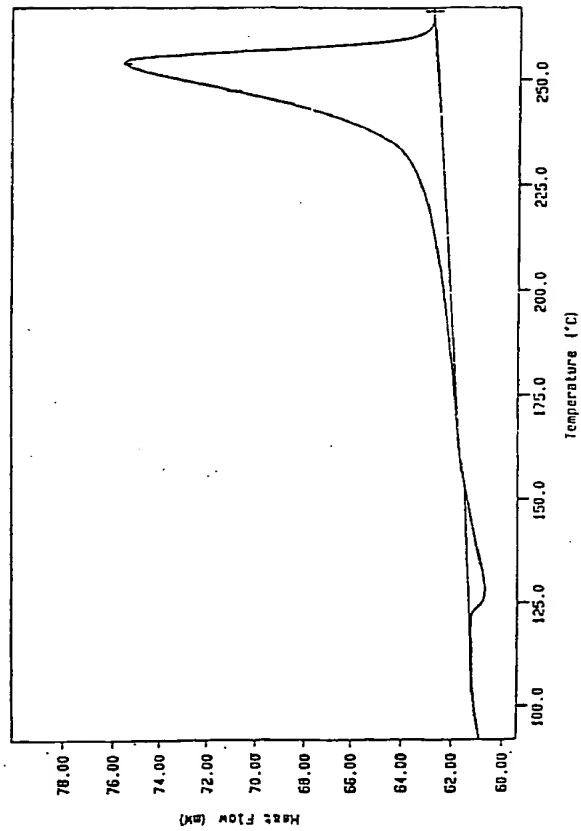


FIGURE 12

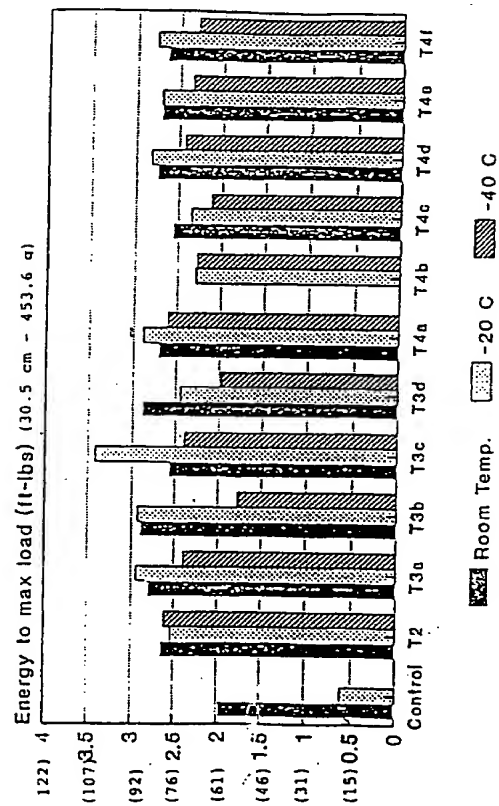


FIGURE 13

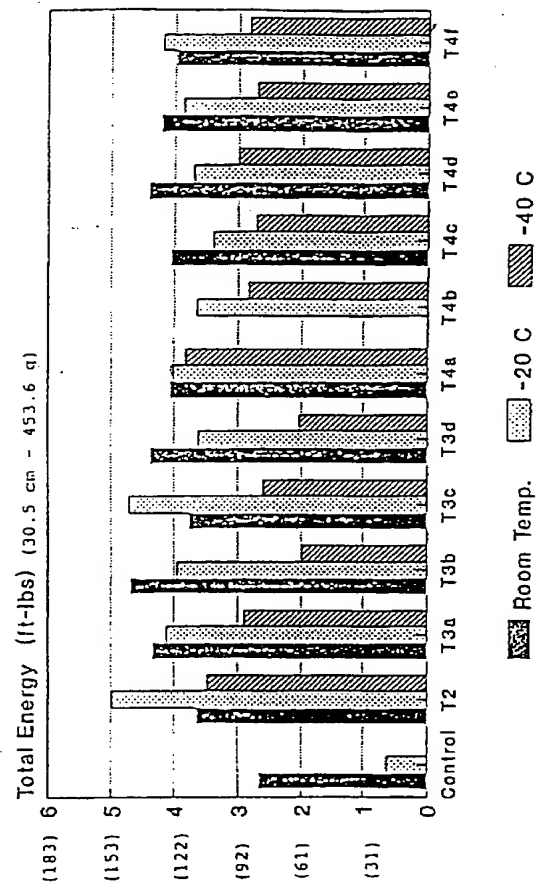


FIGURE 14

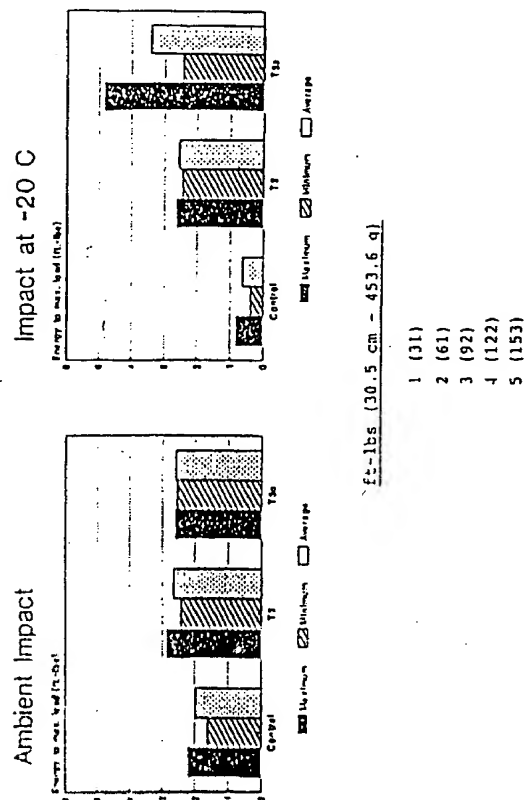
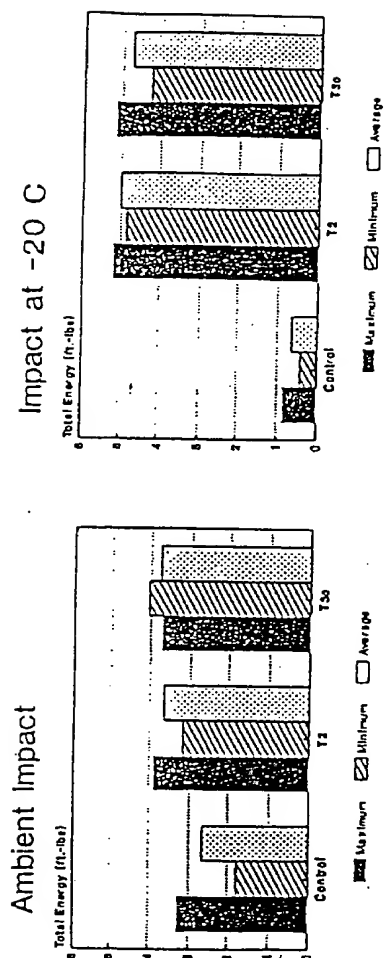


FIGURE 15



ft-lbs (30.5 cm - 453.6 g)

- 1 (31)
- 2 (61)
- 3 (92)
- 4 (122)
- 5 (153)

Заказ 25

Подписное

ВНИИПИ, Рег. ЛР № 040720

113834, ГСП. Москва, Раушская наб., 4/5

121873, Москва, Бережковская наб., 24 стр. 2.

Производственное предприятие «Патент»

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.